



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이학석사 학위논문

조간대 사질 퇴적물 공극수 중
용존유기물의 기원과 거동

Behavior and origin of dissolved organic matter
in the porewater of sandy sediments in the
intertidal zone

2018년 8월

서울대학교 대학원

지구환경과학부

이 진 우

조간대 사질 퇴적물 공극수 중 용존유기물의 기원과 거동

Behavior and origin of dissolved organic
matter in the porewater of sandy sediment in
the intertidal zone

지도 교수 김 규 범

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함
2018년 08월

서울대학교 대학원
지구환경과학부
이 진 우

이진우의 이학석사 학위논문을 인준함
2018년 08월

위 원 장 황 점 식 (인)

부위원장 김 규 범 (인)

위 원 허 영 숙 (인)

초 록

담 지하수와 재순환된 해수가 혼합되는 지역인 해저 하구(subterranean estuary, STE)는 해저 지하수 유출(submarine groundwater discharge, SGD)을 통해 연안으로 공급되는 유기물의 플럭스를 조절하기 때문에 STE 내 유기물의 거동을 파악하는 것은 중요하다. 본 연구에서는 사실 퇴적물로 이루어진 해저 하구 내 공극수 중의 용존유기물질(DOM)의 기원과 거동을 알아보기 위해 2017년 10월에 천리포 해변, 2018년 1월 마시안 해변과 을왕리 해변 연안 해수와 공극수를 채취하였다. 채취된 시료에 대해서는 용존유기탄소(DOC), 용존유기탄소의 안정탄소동위원소 비($\delta^{13}\text{C}$ -DOC), 형광 용존유기물질(FDOM)을 분석하였다.

마시안, 을왕리, 천리포에서의 공극수 염분 평균은 각각 28.7 ± 0.8 , 28.6 ± 4.0 , 31.8 ± 0.8 으로 나타났다. 공극수 중 DOC 농도와 염분 간의 상관관계를 분석한 결과, 을왕리 지역에서는 음의 상관관계가 관찰된 반면, 다른 지역들에서는 유의미한 상관관계가 관찰되지 않았다. 공극수 중 DOC의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 $-24.8 \sim -20.1$ ‰ (평균: -22.1 ± 1.4 ‰)의 범위로 관찰되었다. 본 연구에서 채취한 해수 농도와 가정된 담지하수 end-member(DOC: $453 \mu\text{M}$, $\delta^{13}\text{C}$ -DOC: -28 ‰)를 이용한 Two end-member mixing equation을 계산을 통해 $\delta^{13}\text{C}$ -DOC와 염분 간의 상관관계를 분석한 결과, 본 연구지역들에서 관찰된 $\delta^{13}\text{C}$ -DOC의 값이 보존적 혼합 곡선(conservative mixing curve)상에 존재하는 것으로 나타났다. 따라서, 본 연구지역들의 공극수 중 DOC은 담지하수를 통해 유입된 육상 기원의 DOC와 재순환 해수를 통해 유입된 해양 기원의 DOC가 보존적으로 혼합된 것으로 생각된다.

humic-like FDOM은 을왕리와 천리포 지역에서 염분과의 음의 상

관관계가 관찰되었다. 이 때, 천리포 지역에서 관찰된 고농도의 humic-like FDOM은 염분과의 상관관계에서 추정되는 담지하수 end-member 값이 일반적으로 담수에서 관찰되는 농도 범위를 벗어났다는 점과 을왕리 지역과는 달리 DOC와의 뚜렷한 상관관계가 관찰되지 않는다는 점에서 해저 하구 내에서 발생한 유기물의 분해에 의한 humic-like FDOM의 생성 때문인 것으로 판단되었다. 이러한 가설을 검증하기 위해 현장 시료를 배양 실험한 결과, 공극수 내 DOC가 시간에 따라 분해됨에 따라 humic-like FDOM이 생성되는 것으로 나타났다. 특히, 사질 퇴적물과 함께 배양할 경우, 퇴적물로부터 공급된 분해성 유기물때문에 더 많은 humic-like FDOM이 생성 되는 것으로 나타났다.

결론적으로, 사질 퇴적물로 이루어진 해저 하구의 공극수 중 DOC는 육상 기원의 DOC와 해양 기원의 DOC가 비교적 보존적으로 혼합되는 것으로 나타났다. 반면, humic-like FDOM은 비보존적인 거동을 보이는 것으로 나타났고, 이 때 해수에 비해 높은 농도의 humic-like FDOM은 해저 하구 내에서 발생한 유기물의 분해에 의해 생성된 것으로 보인다. 추후 연구에서는 해저 하구 내 유기물의 거동에 영향을 주는 환경적인 요인들에 대한 추가적인 연구가 필요하다. 또한, 다양한 해저 하구 내에서 생성된 humic-like FDOM의 유출량을 산정하여 해저 하구가 연안 환경뿐만 아니라 전지구적인 탄소 순환에 미치는 영향에 대한 평가가 필요할 것으로 생각된다.

주요어: 해저 하구, 공극수, 용존유기탄소, 형광 용존유기물질, 안정탄소동위원소

학 번: 2016-20424

목 차

요 약	i
목 차	iii
List of tables	v
List of figures	vi

제 1 장 서 론	1
-----------------	---

제 2 장 재료 및 방법	5
2.1. 연구 지역	5
2.2. 현장 시료 채취 및 전처리	7
2.3. 배양 실험	10
2.4. 시료 분석 방법	14

제 3 장 결과 및 고찰	17
3.1. 사질 퇴적물 내의 공극수 및 해수 중 염분 분포	17
3.2. 사질 퇴적물 내의 공극수 중 용존유기탄소 분포	19
3.3. 공극수 중 용존유기탄소의 안정탄소동위원소 비	23
3.4. 형광 용존유기물질에 대한 PARAFAC 분석 결과	28
3.5. 사질 퇴적물 내의 공극수 중 형광 용존유기물질 분포	31
3.6. 용존유기탄소와 형광 용존유기물질 간의 상관관계	39
3.7. 사질 퇴적물과 해수를 이용한 배양 실험 결과	42
3.8. 공극수 중 용존유기물질의 생지화학적 거동	50

제 4 장 결 론	52
-----------------	----

참고문헌.....	53
-----------	----

Abstract	64
----------------	----

List of tables

Table 1. Characteristics of the FDOM components determined by the parallel factor analysis (PARAFAC) modeling in this study	30
Table 2. The concentrations of salinity, DOC, $\delta^{13}\text{C}$, and FDOM components in January 2018 in Masian Beach	36
Table 3. The concentrations of salinity, DOC, $\delta^{13}\text{C}$, and FDOM components in January 2018 in Eurwangri Beach	37
Table 4. The concentrations of salinity, DOC, $\delta^{13}\text{C}$, and FDOM components in October 2017 in Cheonripo Beach	38
Table 5. The concentrations of pH, DO, DOC, and FDOM components during the incubation in control condition	47
Table 6. The concentrations of pH, DO, DOC, and FDOM components during the incubation in beaker (anoxic) condition.....	48
Table 7. The concentrations of pH, DO, DOC, and FDOM components during the incubation in column (oxic) condition	49

List of figures

Figure 1. The location maps of sampling sites (Masian Beach, Eurwangri Beach, and Cheonripo Beach)	6
Figure 2. A schematic of sampling stations and methods in the intertidal zone	9
Figure 3. A schematic of three conditions (control, anaerobic, oxic) in incubation experiments	13
Figure 4. Box plots of salinity in study sites (Masian, Eurwangri, and Cheonripo Beach)	18
Figure 5. Box plots of DOC concentrations in study sites (Masian, Eurwangri, and Cheonripo Beach)	21
Figure 6. Plots of salinity versus DOC concentrations in study sites (Masian, Eurwangri, and Cheonripo)	22
Figure 7. Box plots of the values of $\delta^{13}\text{C}$ –DOC in study sites (Masian, Eurwangri, and Cheonripo)	26
Figure 8. Plots of salinity versus $\delta^{13}\text{C}$ –DOC values in study sites and conservative mixing line between terrestrial endmember (S: 0, DOC: 453 μM , $\delta^{13}\text{C}$ –DOC: -28.0‰ ; $\delta^{13}\text{C}$ –DOC values from Donis <i>et al.</i> , 2017) and marine endmember (S: 31.9, DOC: 102 μM , $\delta^{13}\text{C}$ –DOC: -21.3‰)	27
Figure 9. Excitation–emission matrix spectroscopy (EEMs)	

contour plots and loadings of each components determined by using the parallel factor analysis (PARAFAC)	29
Figure 10. Box plots of the concentrations of C1(peak C) (a), C2(peak M) (b), and C3(peak T) (c) in study sites	34
Figure 11. Plots of salinity versus the concentrations of C1(peak C) (a), C2(peak M) (b), and C3(peak T) (c) in study sites	35
Figure 12. Plots of DOC concentrations versus the concentrations of C1(peak C) (a), C2(peak M) (b), and C3(peak T) (c) in study sites	41
Figure 13. Plots of incubation times(day) versus pH (a), DO (b), DOC concentrations (c), the concentrations of C1(peak C) (d), C2(peak M) (e), and C3(peak T) (f) in laboratory incubations experiments using seawater and sandy sediment from Eurwangri Beach	46

제 1 장 서 론

육상에서 기원한 담지하수와 재순환되는 해수로 이루어진 해저 지하수(submarine groundwater; Burnett *et al.*, 2003)는 연안지역으로 상당량의 유기물(dissolved organic matter, DOM)을 공급하는 매개체로써 매우 중요한 역할을 한다(Beck *et al.*, 2007; Chaillou *et al.*, 2015; Santos *et al.*, 2009). 해저 지하수는 대수층에서 담지하수와 재순환된 해수의 혼합이 일어나는데, 이러한 대수층을 해저 하구(subterranean estuary, STE; Moore, 1999)라고 하며, 혼합된 해저 지하수가 해저 하구를 따라 연안으로 유출되는 것을 해저 지하수 유출(submarine groundwater discharge, SGD)이라고 한다. 그리고 해저 지하수를 통해 유출된 유기물은 대양의 유기물 농도에 영향을 미친다고 알려져 있다(Swarzenski *et al.*, 2006).

한편, 해저 하구 환경 중 사질 퇴적물로 이루어진 지역들은 상대적으로 공극수의 짧은 체류 시간과 퇴적물 중 낮은 유기탄소 함량으로 인해 유기물의 생지화학적 순환에서 그 중요성이 간과되었다(Boudreau *et al.*, 2001). 하지만 최근 연구에 따르면, 사질 퇴적물 환경에서는 담지하수와 재순환되는 해수에 의해 많은 양의 유기물 및 영양염이 유입될 뿐만 아니라 조석과 파도에 의해 지속적으로 산소가 공급되기 때문에 활발한 유기물의 생지화학적 반응이 일어나는 것으로 밝혀진 바 있다(Anschutz *et al.*, 2009; Defeo and McLachlan, 2005; Degraer *et al.*, 2003; Santoro, 2010). 사질 퇴적물내 공극수에 존재하는 유기물은 다양한 환경적인 요인들의 영향으로 인해 복잡한 거동을 보인다. 예를 들어, West Neck Bay(NY, USA; Beck *et al.*, 2007)와 제주도(Kim *et al.*, 2013)의 해저 하구에서는

용존유기탄소(dissolved organic carbon, DOC)의 보존적인 거동이 관찰된 반면, 멕시코 만(the Gulf of Mexico; Santos *et al.*, 2009), 함평만(Kim *et al.*, 2012), 세인트로렌스 만(the Gulf of St. Lawrence; Chaillou *et al.*, 2015) 등에서는 용존유기탄소의 생성되고, German Wadden Sea (Seldel *et al.*, 2014; 2015)와 Martinique Beach(Îles-la-Madeleine, Québec, Canada; Couturier *et al.*, 2016)에서는 용존유기탄소의 제거되는 비보존적인 거동이 관찰된 바 있다. 이렇듯 사질 퇴적물의 공극수 중 유기물의 거동은 환경에 따라 상이한 거동을 보이기 때문에 다양한 환경에 대한 연구와 유기물의 거동을 결정짓는 환경적 요인들에 대한 이해가 추가적으로 필요하다.

자외선과 짧은 파장대의 가시광선을 흡수하는 특성을 가진 유기물인 유색 용존유기물질(colored dissolved organic matter, CDOM)은 지하수와 연안 해수에 존재하는 용존유기물질(DOM)의 상당량(20-70%)을 차지하는 것으로 알려져 있다(Coble, 2007; Harvey and Boran, 1981). CDOM은 해양 생물(플랑크톤, 산호 등)에게 유해하고 치명적인 자외선 파장대의 빛을 흡수하는 특성을 가지고 있어 해양 생태계에 미치는 영향이 크다고 알려져 있다(Ayoub *et al.*, 2012; Anderson *et al.*, 2001; Zepp *et al.*, 2008; Gleason and Wellington, 1993). 또한 빛을 받아 붕괴되는 과정에서 많은 라디칼과 무기 탄소를 발생시키기 때문에 탄소와 미량 금속, 미량 기체의 순환에 많은 영향을 미친다고 알려져 있어 해양에서의 생태계 및 물질 순환에서 중요성이 강조되고 있다(Micinski *et al.*, 1993; Mopper *et al.*, 1991). CDOM 중에는 흡광 뿐만 아니라 형광의 특성을 가진 형광 용존유기물질(fluorescent dissolved organic matter; FDOM)들이 존재하는데, 이들을 통해 유기물의 기원 및 특성을 알 수 있기 때문에 FDOM 역시 전지구적 탄소 순환에서 그 중요성이 강조되고 있다(Coble,

1996).

FDOM은 260 nm(풀빅산, fulvic acid)와 350 nm (휴믹산, humic acid)의 들뜸 파장(excitation wavelength, ex)에서 420–480 nm의 방출 파장(emission wavelength, em)의 피크가 나타나는 humic-like 물질과 275 nm의 들뜸 파장에서 각각 310 nm (tyrosine-like)과 340 nm (tryptophan-like)의 방출 파장에서 피크가 나타나는 protein-like 물질로 크게 구분된다(Coble, 1996). Excitation-emission matrices (EEMs)는 다양한 들뜸 파장과 방출 파장에서 나타나는 형광 세기를 3차원 형태의 등고선으로 나타내는 것으로, 시료 중 형광 용존유기물의 특성을 구별할 수 있는 중요한 정보를 제공한다. EEMs에서 나타나는 특정 피크들의 위치와 물질의 기원 및 특징과의 관계에 대해 많은 연구를 통해 밝혀진 바 있다(Vodacek *et al.*, 1997; Coble *et al.*, 1998). 대표적인 FDOM의 피크들을 살펴보면, FDOM 중의 피크 T(ex/em: 275 nm/340 nm; protein-like component)는 주로 생물의 1차 생산이나 이와 연관된 생물 활동에 의해서 생성되는 것으로 알려져 있다. 피크 T는 생물 활동에 의해 쉽게 분해되는 특성을 가지고 있으며 tryptophan 아미노산의 피크 파장 위치와 매우 유사한 것으로 알려져 있다(Coble, 2007). 피크 M(ex/em: 290–310 nm/370–410 nm; marine humic-like component)는 주로 수층에서 미생물에 의한 유기물의 분해 과정에서 생성되는 휴믹산과 풀빅산의 특성을 보이는 용존유기물질으로 알려져 있다. 피크 C(ex/em: 320–360 nm/420–460 nm)는 반대로 육상 퇴적물 내에서 미생물에 의한 유기물의 분해로 생성되는 것으로 알려져 있다. 최근에는 FDOM의 각각의 들뜸 파장과 방출 파장에서 나타난 형광 세기의 행렬을 구성하는 선형 성분과 나머지 항을 분리하여 통계적으로 FDOM의 각 피크들을 구분하여 찾아주는 parallel factor analysis (PARAFAC) 분석법이 개발되어 더욱 활발히

연구에 활용되고 있다(Stedmon and Bro, 2008).

FDOM과 마찬가지로 안정탄소동위원소(stable carbon isotope) 비 값($\delta^{13}\text{C}$)은 생지화학적 연구 중 유기물의 기원을 추적하는 연구에서 유용한 방법으로 사용되고 있다(Thornton and McManus, 1994; Middelburg and Nieuwenhuize, 1998; Guo *et al.*, 2013). 유기물의 생성 과정에 따라 다른 동위원소 분별(isotopic fractionation) 작용을 거치기 때문에 탄소의 안정동위원소인 ^{13}C 와 ^{12}C 의 비 값은 유기물의 기원에 따라 일정한 범위의 비 값을 나타낸다고 알려져 있다(Goñi *et al.*, 2003; Bianchi *et al.*, 2004; Dittmar *et al.*, 2006). 앞서 언급한 바와 같이 STE 공극수 내의 대부분 유기물은 식물플랑크톤의 광합성으로부터 만들어지는 해양 기원 유기물과 육상식물이나 토양 등 육지에서 유입되는 육상 기원 유기물의 혼합으로 이루어져 있는데, 이때 해양 기원 유기물과 육상 기원 유기물의 안정탄소동위원소 비 값은 뚜렷이 구분되는 범위를 가지고 있기 때문에 해저 하구에서의 용존유기물의 거동의 추적자로 효과적으로 활용할 수 있다(Seidel *et al.*, 2015).

따라서 본 연구에서는 해저 하구가 발달한 서해안의 다양한 환경들(마시안, 을왕리, 천리포)을 연구 지역으로 선정하여 해저 하구 환경 중 하나인 사질 퇴적물로 이루어진 조간대에서의 유기물의 거동을 파악하고자 한다. 이를 위해 용존유기탄소의 농도 측정과 함께 형광 용존유기물질과 용존유기탄소의 안정탄소동위원소를 분석함으로써 공극수 내에 존재하는 용존유기물의 기원 및 특성을 조사하고자 한다. 또한, 추가적으로 현장에서 채취한 시료들을 이용하여 실험실에서 배양함으로써 현장에서 나타난 용존유기탄소의 거동에 대한 이해를 높이하고자 한다.

제 2 장 재료 및 방법

2.1 연구 지역

조간대 지역 중 사질 퇴적물 환경의 공극수 내 분포하는 유기물의 특성과 거동을 살펴보기 위한 연구 지역으로 서해안에 위치한 천리포 해변(Cheonripo Beach), 마시안 해변(Masian Beach), 을왕리 해변(Eurwangri Beach)을 선정하였다(Figure 1). 이 지역들은 약 4 m 이상의 대조차로 인해 갯벌(tidal flat)이 잘 발달된 한국의 서해안에 있으며, 넓은 조간대(intertidal zone) 지역이 형성되어있다(고, 2001). 또한, 이 지역들은 다른 해저 하구들과 마찬가지로 육지 인근의 표층에는 입자 크기(grain size)가 상대적으로 큰 사질의 퇴적물이 존재하며, 깊이가 깊어지고 바다 쪽으로 갈수록 퇴적물의 입자 크기가 작아지는 전형적인 상향조립화된 구조를 띄고 있다(고, 2001). 다른 서해안의 지역들과 달리 본 연구 지역들은 육상으로부터 하천이나 강물의 유입이 없어서 이들을 통한 물질 공급이 없다는 특징을 가지고 있다(고, 2001). 따라서 해저 하구 내의 해저 지하수 순환과 순환 과정에서의 용존유기물의 혼합 과정을 연구하기 적합한 지역으로 생각된다.

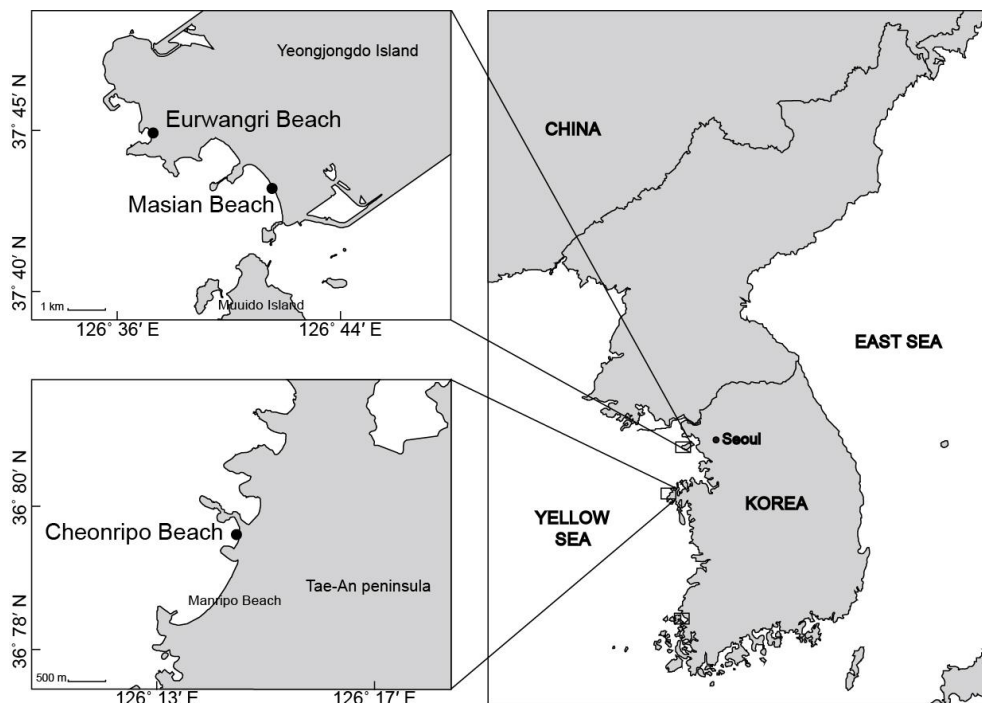


Figure 1. The location maps of sampling sites (Masian Beach, Eurwangri Beach, and Cheonripo Beach).

2.2 현장 시료 채취 및 전처리

서해안에 위치한 천리포 해변, 마시안 해변 및 을왕리 해수욕장에서 연안 해수와 공극수를 채수하여 시료 중의 용존유기물을 분석하였다. 2017년 10월 천리포 해변에서 9개, 2018년 1월 마시안 해변에서 6개, 같은 날 을왕리 해변에서 11개의 공극수 및 인근 연안 해수 시료를 채취하였다.

공극수는 간조 시 드러난 해안가에 약 50 cm 깊이의 얇은 웅덩이를 만든 후 샘(spring)에서 차오르는 물을 플라스틱 비커를 이용하여 채수하였다. 이 때, 첫 번째 차오른 물은 플라스틱 비커를 이용하여 버린 후 다시 차오른 지하수를 1 L Nalgene 용기에 채취하였다. 모든 연구지역에서 만조 시 해수가 최대로 차오르는 위치보다 약 1 m 육지로 들어온 위치에서 샘플링을 시작하였으며, 첫 샘플링 위치를 기준으로 바다 방향으로 2 m 간격마다 얇은 웅덩이를 만들어 샘플링을 하였다. 한 지역에서 모든 샘플링 위치는 선상에 위치하였다(Figure 2). 채수된 모든 시료의 염분은 휴대용 염분계(portable salinometer, Orion, Thermo scientific)를 이용하여 현장에서 직접 측정하였다. 시료는 4 °C 이하로 유지되는 아이스박스에 보관한 채로 실험실로 운반되었다. 실험실로 운반된 시료들은 즉시 0.7 μ M GF/F 필터지(Whatman)를 이용하여 여과하였으며, 각각의 분석 항목에 따라 다른 용기와 전처리 과정을 실시하였다. 용존유기탄소 시료는 열처리한 유리 앰플에 20 mL 채취 후 생물 활동을 막기 위하여 6 M 염산을 20 μ L 주입하여 pH를 2 이하로 낮춘 후 토치로 열처리 밀봉하여 실온에 보관하였다. 형광 용존유기물질 시료는 회화로(furnace)에서 미리 500 °C에서 4시간 동안 열처리한 갈색 유리병(amber vial)에 여과된 시료를 약 30 mL 주입 후 4 °C 이하의

온도의 냉장고에 보관하였다. Gao *et al.* (2010)에 의하면, 4 ℃ 이하에서 48시간 이내로 보관한 시료와 12 일 보관한 시료에 대한 형광 세기 측정을 실시한 결과, 12 일동안 보관한 시료는 48 시간 이내에 보관한 시료의 형광 세기에 비해 85-95 % 감소한다고 보고한 바 있다. 따라서 형광 용존유기물질 시료의 분석은 시료 전처리 후 2 일 이내로 실시하였다.

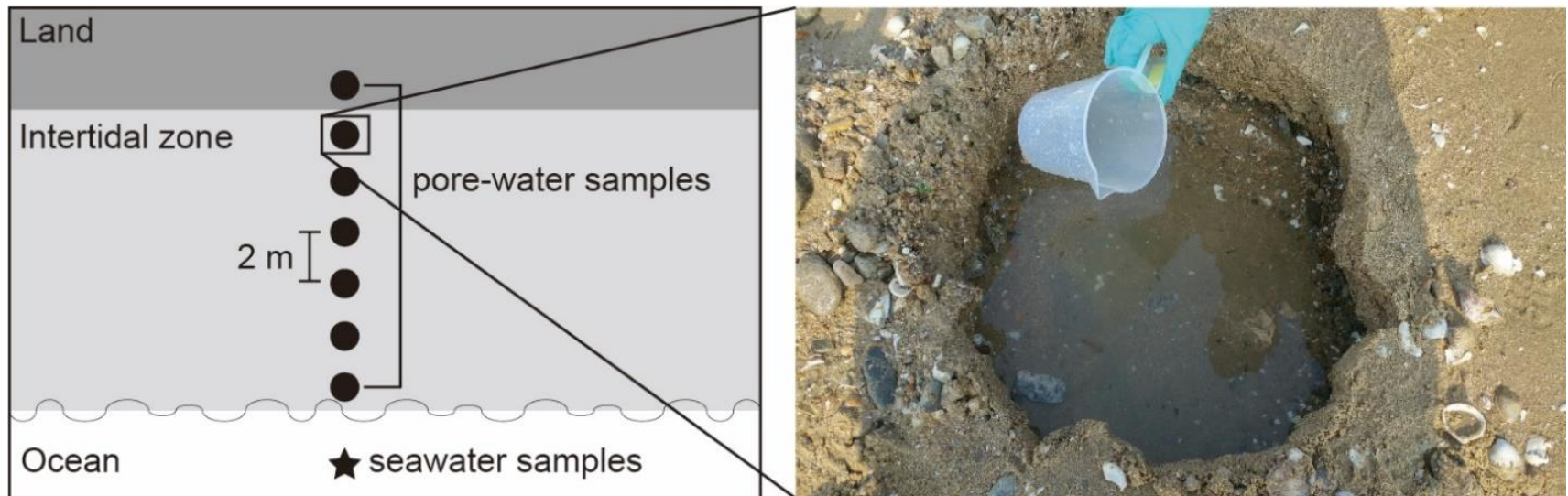


Figure 2. A schematic of sampling stations and methods in the intertidal zone.

2.3 배양 실험

사질 퇴적물내 공극수 중의 유기물의 거동에 대한 이해를 높이기 위해 2018년 03월 을왕리에서 퇴적물(lose on ignition (LOI): 2.40%)과 연안 해수(20L; 초기 pH: 8.14, Salinity: 29.91)를 채취하여 실험실에서 배양 실험을 실시하였다. 퇴적물 시료는 돌이나 나무가지 같은 큰 이물질들을 제거한 후 밀폐 시켜 상온에 보관하였고, 연안 해수는 0.45 μ m disposable capsule filter(Millipore)을 통해 입자성 물질들을 제거한 후 냉동 보관하였다. 실험실 실험의 조건은 통제 조건, 무산소 조건(비커 실험), 산소 조건(칼럼 실험)으로 총 3가지로 설정하였다.

통제 조건은 해수 중 생물 활동에 의해 용존유기탄소와 형광 용존유기물질의 변화를 살펴보기 위한 조건으로써, 10% (v/v) HCl으로 산세척한 500 mL Nalgene 병에 시료에 500 mL의 해수를 공기 공간(headspace)를 없이 담고 변화를 관찰하였다. 총 8개의 통제 조건의 시료를 준비하였으며, 시간의 경과(총 21일; 1, 3, 5, 7, 12, 15, 18, 21일)에 따라 하나씩 개봉하였다. 산소의 유입을 막기위해 밀봉한 상태로 상온에 보관하였으며 빛의 영향을 피하도록 외부에는 알루미늄 호일로 감싼 상태로 만들었다(Figure 3a).

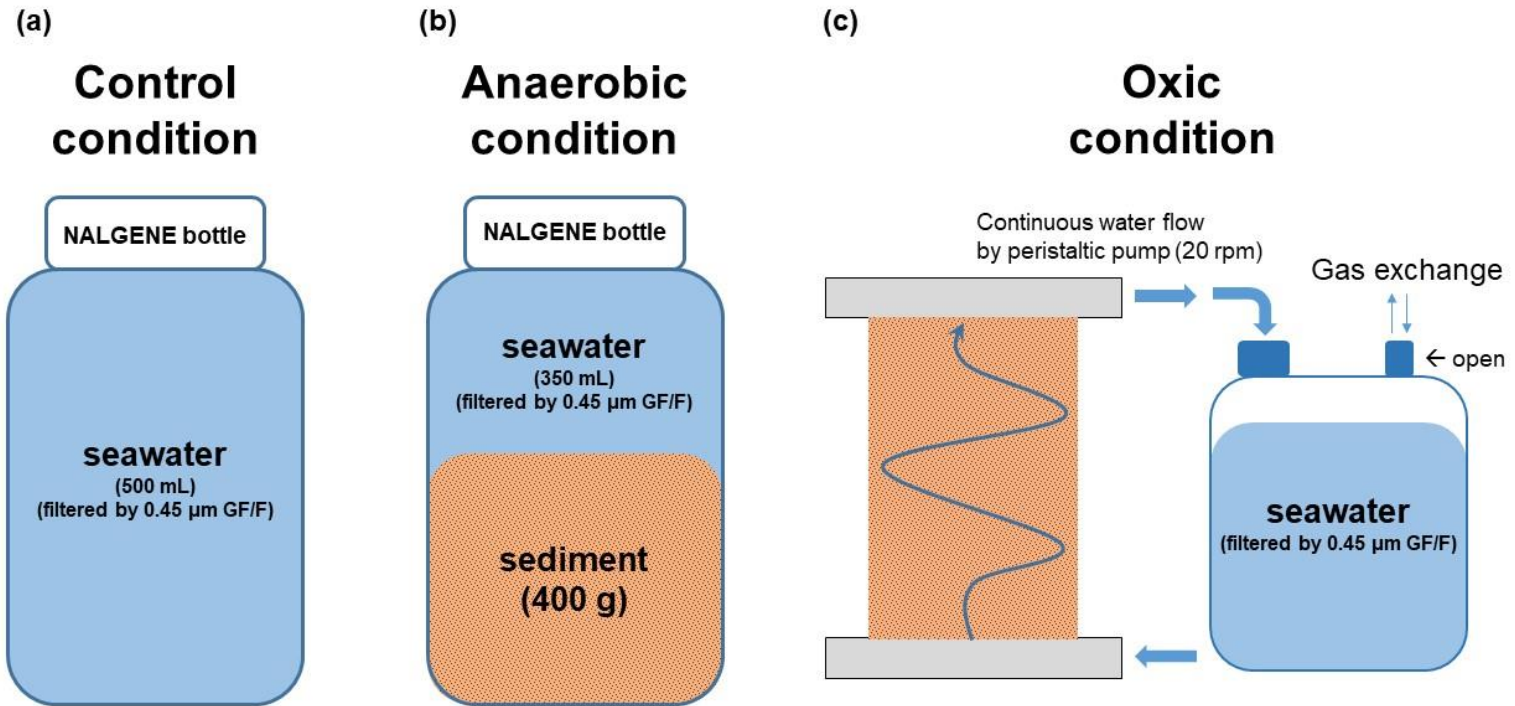
무산소 조건(비커 실험)의 시료는 통제 조건과 마찬가지로 염산(10% v/v)으로 세척된 500 mL Nalgene 병에 담았으며, 시료는 병마다 퇴적물 400 g에 해수 350 mL을 공기 공간없이 넣은 후 퇴적물 사이에 해수가 충분히 침투하도록 흔들어주었다. 총 8개의 시료를 준비하였고 통제 조건과 마찬가지로 시간의 경과(총 21일; 1, 3, 5, 7, 12, 15, 18, 21일)에 따라 하나씩 개봉하여 시료를 얻었다. 1일 간격으로 병을 충분히 흔들어 스며들어 있는 물과 스며들지 못하고 퇴적물 위에 있는

물이 충분히 섞일 수 있도록 하였으며, 산소의 유입을 막기 위해 밀봉하고 빛의 영향을 피하기 위해 마찬가지로 알루미늄 호일을 감싼 상태로 상온에 보관하였다(Figure 3b).

통제 조건과 무산소 조건과 달리 산소 조건에는 산소가 조석이나 파도에 의해 지속적으로 퇴적물 내부까지 공급되는 현장 환경을 재현하기 위해 칼럼을 이용하였다. 산소 조건(칼럼 실험)은 위 아래 튜브가 달려 있는 아크릴 칼럼($\Phi 165$ mm x 300 mm)에 약 7 kg의 사질 퇴적물을 빈틈이 없이 채운 후 튜브와 연결된 물통(15 L)에서 해수가 흐르도록 만들어서 진행되었다. 이때 연동 펌프(peristaltic pump)를 튜브를 연결하여 일정한 속도(20 rpm)로 흐르도록 하였다. 해수가 고루 퍼진 채로 지나갈 수 있도록 해수는 칼럼의 아래쪽에서 유입된 후 위쪽 튜브에서 흘러나와 다시 들어가도록 하였다. 또한 전체 반응하는 해수 및 칼럼에 지속적으로 산소가 공급 될 수 있도록 칼럼과 연결된 물통의 뚜껑을 열어둔 채로 실험을 진행하였다. 칼럼 위쪽은 알루미늄 호일로 감싸서 외부에서 먼지 등의 입자가 들어가는 것을 방지하였다. 시간이 지남(총 18일; 1, 2, 3, 4, 5, 8, 12, 18일)에 따라 흘러나오는 부분의 튜브를 세척된 500 mL Nalgene 병에 주입하여 300 mL의 시료를 채수하였다(Figure 3c).

실험 중 오픈한 시료들은 공기 노출에 의한 변형을 최소화 하기 위해 즉시 pH와 DO를 측정하였다(portable sensor, Orion, Thermo scientific). 시료의 pH와 DO 측정이 끝난 직후에는 현장 시료와 동일하게 여과지(Whatman, $0.7 \mu\text{M}$, GF/F)를 이용하여 여과하였다. 이후 용존유기탄소 시료는 열처리한 유리 앰플에 20 mL 채취 후 생물 활동을 막기 위하여 6 M 염산을 $20 \mu\text{L}$ 주입하여 pH를 2 이하로 낮춘 후 토치로 열처리 밀봉하여 실온에 보관하였다. 형광 용존유기물질 시료는 회화로(furnace)에서 미리 500°C 에서 4시간 동안 열처리한 갈색 유리

병 (amber vial)에 여과된 시료를 약 30 mL 주입 후 분석 전까지 냉동 보관하였다. Gao *et al.* (2010)에 따르면, 형광 용존유기물질은 채수 후 냉장 보관을 하더라도 48시간 이상 초과할 경우 형광 세기의 변형이 많이 생기지만, 냉동 보관의 경우 초기 (48시간 이내) 냉장 시료와 형광 세기에서 차이가 없었다고 보고한 바 있다. 따라서, 모든 시료들에 대한 동시 분석을 위해 본 배양 실험에서 채취된 FDOM 시료들에 대해선 냉동 보관하였다.



* Bottles and column were Sealed by aluminum foil for protecting light effects

Figure 3. A schematic of three conditions (control (a), anaerobic (b), oxic (c)) in incubation experiments

2.4 시료 분석 방법

용존유기물의 농도는 비정화성 유기탄소(non-purgeable organic carbon, NPOC) 검출 방법을 이용하여 산성화된 시료를 약 3분 정화(purge)하여 용존 무기 탄소를 제거한 후, 750 °C에서 연소하여 발생된 CO₂를 비분산적외선검출기(non-dispersive infrared detector, NDIR)로 측정하였다(Shimadzu, TOC-V_{CPH}, Japan). 총유기탄소분석기에서 나온 결과를 표준화 하기 위해 아세트아닐리드(acetanilide) 용액의 농도를 이용하여 검정 곡선을 이용하였다. DOC 인증표준물질(CRM, certified reference material)인 deep seawater reference(DSR; DOC: 44–46 μ M, University of Miami, USA) 농도 측정값은 매 분석마다 5 % 이내의 오차를 보였다.

형광 용존유기물질의 형광 분석은 HORIBA 사의 Aqualog를 통해 실시하였다. 각 시료들은 240–700 nm의 들뜸 파장(excitation wavelength) 범위에서 2 nm 간격마다 210–620 nm 범위의 방출 파장(emission wavelength)을 약 3 nm 간격으로 측정하였다. 형광 세기는 21–25 °C의 상온에서 최대값을 보이기 때문에, 냉장 보관된 시료를 분석 직전 빛을 차단한 상태에서 상온으로 온도를 높인 후 측정하였다. 정확한 분석을 위해 1 cm 두께의 석영 재질 셀에 0.2 μ m의 일회용 여과지(Whatman, disposable syringe filter)를 통해 재필터한 시료를 담은 후 기포와 셀 외벽의 먼지를 완전히 제거 후 형광분석기에 장착하였다. 분석 시 바탕값(blank value)을 보정하고 라만 산란 피크(Raman scattering peak)를 제거하기 위해 정제수(de-ionized water, DIW; NIST SRM-H₂O; Fireflysci Inc.)의 형광 세기를 측정하였다. 또한, 분석마다 달라지는 형광 분석기의 형광 세기 및 강도를 보정하기 위해 들

뜸 파장 350 nm 에서 정제수의 라만 피크 (371 nm 부터 428 nm)의 넓이값을 통해 시료의 형광 세기를 라만 단위로 변환하였다(Lawaetz and Stedmon, 2009). 속 여과지 효과(inner filter effect)는 시료의 형광 분석과 동시에 측정되는 흡광값을 통해 프로그램이 자동 계산 및 보정을 실시하였다.

측정된 형광 용존유기물질 중 통계적으로 유의미한 구성 성분들을 찾아내기 위해 parallel factor analysis (PARAFAC) 통계적 분석법을 사용하였다. PARAFAC은 들뜸-방출 행렬들 중에 존재하는 공통적인 성분들에 대한 모델을 세우며 이 후 통계적인 유의미성을 판단하는 기법이다(Bro, 1997). 본 연구에서 PARAFAC 분석은 Solo 프로그램 (Eigenvector Research, INC.)을 활용하였다. 우선, 분석된 시료들의 EEMs에서 분석 당시 같이 측정되었던 바탕 값의 EEMs를 뺀 데이터들을 불러온 뒤, 분석 기기의 특성상 발생하는 단파장 대에서의 강한 형광 세기의 영향을 줄이기 위해 EEMs 자료 중 240-250 nm의 들뜸 파장에 대한 형광 세기 데이터를 삭제하였다. 그 다음, 데이터의 음의 값이 나오는 것을 방지하기 위해 형광 세기 데이터에 대해 non-negativity를 설정하였다. 또한 레일리 산란(Rayleigh scattering)과 라만 산란(Raman scattering)의 영향을 제거하기 위해 이 파장대의 데이터를 제거하는 필터링(filtering; first order rayleigh filter: 16 nm width, second order rayleigh filter: 32 nm width, raman filter (1st & 2nd order): 16 nm, Raman shift: 3382/cm)을 실시하였다. 최종적으로 유의미한 FDOM 성분의 개수는 split-half analysis와 analysis of residuals and loadings을 통해 확인하였다(Stedmon *et al.*, 2003).

용존유기물질의 안정탄소동위원소비값($\delta^{13}\text{C}$ -DOC)은 총유기탄소분석기(vario TOC cube analyzer, Elementar, Germany)와 연계된 동위원소비 질량분석기(Isoprime IRMS, Elementar, Germany)를 이용하여

측정하였다. 10 mL의 전처리 완료된 시료를 500 °C 에서 4시간 이상 열처리를 한 유리병에 담은 후 20-30 분 이상 산소 가스를 통해 시료 중에 녹아있는 용존무기탄소(dissolved inorganic carbon; DIC)를 모두 제거한다. 이후 DIC가 제거된 1 mL의 시료를 750 °C로 가열된 백금 촉매(Pt-coated catalyst)가 채워진 연소관에 주입함으로써 모든 용존 유기물을 CO₂ 가스 상태로 변환시킨다. 주입된 CO₂ 가스는 총용존유기탄소분석기(vario TOC cube analyzer, Elementar, Germany) 에서 농도 측정이 된 후, TOC-IRMS interface(vario Interface cube, Elementar, Germany)에서 동위원소측정시에 방해가 될 수 있는 수증기 등의 다른 가스들이 제거된 채로 IRMS 기기로 전달된다. IRMS에서 측정되는 유기물의 안정탄소동위원소의 값은 다음의 표준식을 통해 계산되며, 이때 사용되는 표준 물질은 Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB)이다.

$$\delta^{13}\text{C}-\text{DOC} (\text{‰}) = \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

$\delta^{13}\text{C}$ -DOC의 바탕값은 저탄소수(low-carbon water, LCW; DOC < 2 μM ; University of Miami)를 이용하여 측정하였다. 검정 곡선은 IAEA(International Atomic Energy Agency)-CH₆ Sucrose($\delta^{13}\text{C} = -10.45 \pm 0.03 \text{ ‰}$)을 통해 구하였으며, Suwannee River Fulvic Acid(SRFA; $\delta^{13}\text{C} = -27.6 \pm 0.12 \text{ ‰}$)와 DSR($\delta^{13}\text{C} = -21.5 \pm 0.1 \text{ ‰}$)을 통해 분석의 정확성과 정밀성을 확인하였다. TOC-IRMS의 재현성은 약 0.3%이다.

제 3 장 결과 및 고찰

3.1 사질 퇴적물 내의 공극수 및 해수 중 염분 분포

본 연구 지역인 마시안, 을왕리, 천리포에서의 공극수와 해수의 염분은 19.6–33.7(평균: 30.0 ± 3.0)의 범위로 나타났다. 지역별 공극수의 염분을 살펴보면, 마시안에서 27.9–29.8(평균: 28.7 ± 0.8), 을왕리에서 19.6–32.1(평균: 28.6 ± 4.0), 천리포에서 30.3–32.9(평균: 31.8 ± 0.8)의 범위였다(Figure 4, Table 2, 3, 4). 전 지역에서 채수된 해수 시료들의 평균 염분은 31.9 ± 1.3 으로 나타났다. 본 연구 지역들에서 관찰된 공극수 및 연안 해수의 염분값은 사질 퇴적물 지역에서 진행된 다른 선행 연구에서 관찰된 염분 범위와 비슷하였다(Kim et al., 2012; Seidel et al., 2014). 연구 지역들에서 관찰된 연안 해수의 염분보다 평균적으로 낮은 염분값은 조사 시점에서 강수의 영향이 없었고, 지하수를 제외하고 다른 담수 유입원이 없는 지역이기 때문에 이는 지하수 유입에 의한 결과로 판단된다.

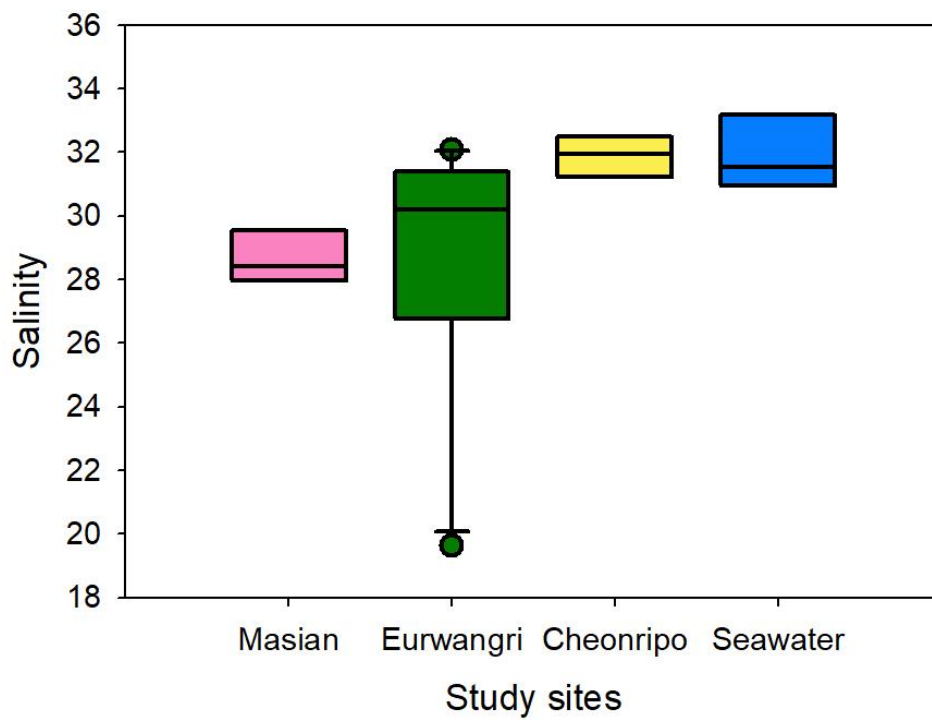


Figure 4. Box plots of salinity in study sites (Masian, Eurwangri, and Cheonripo Beach)

3.2 사질 퇴적물 내의 공극수 중 용존유기탄소 분포

본 연구 지역들의 공극수 중 용존유기탄소는 73–269 μM (평균: 102 ± 15 μM)의 넓은 범위의 농도가 나타났다. 지역별 농도 범위를 살펴보면, 마시안 지역에서의 용존유기탄소 농도는 77–171 μM (평균: 112 ± 37 μM), 을왕리에서는 73–269 μM (평균: 124 ± 63 μM), 천리포에서는 91–119 μM (평균: 102 ± 10 μM)의 범위를 보였다(Figure 5, Table 2, 3, 4). 연구 지역들의 해수 중 용존유기탄소의 농도는 92–119 μM (평균: 105 ± 13 μM)의 범위로 나타났다. 이는 전 지구적 해양의 표층 농도(60–80 μM)에 비해 높았지만(Hansell and Carlson, 1998; Doval and Hansell, 2000; Kim *et al.*, 2015), 연안 표층 해수에서 나타나는 농도와는 유사하였다(Kim and Kim, 2017; Kim *et al.*, 2012). 상대적으로 넓은 범위의 염분(19.6–32.1)이 나타났던 을왕리 지역에서는 용존유기탄소 역시 넓은 농도 범위가 나타난 반면, 상대적으로 염분의 범위가 좁고(30.3–32.9) 해수와 비슷한 염분이 나타난 천리포에서는 용존유기탄소 농도 역시 작은 범위의 농도가 나타나고 이 값들은 해수와 비슷한 농도를 보였다. 또한 해수보다 낮은 염분이 관찰되었던 을왕리 해변에서는 용존유기탄소의 평균적인 농도가 해수의 용존유기탄소의 평균 농도보다 높은 것으로 관찰되었다.

염분과 용존유기탄소 간의 상관관계를 분석해본 결과, 을왕리에서의 용존유기탄소는 염분과 음의 상관관계($y = -11.49x + 452.78$, $R^2 = 0.53$, $p\text{-value} < 0.05$)가 관찰되었다(Figure 6). 마시안과 천리포에서는 용존유기탄소와 염분 간의 뚜렷한 상관관계가 나타나지 않았다. DOC 농도와 염분 간의 음의 상관관계가 나타난 을왕리의 지역의 경우, 높은 농도의 육상 기원 용존유기탄소가 담지하수를 통해 사질 퇴적물내로 들어온 뒤

상대적으로 낮은 용존유기탄소의 농도를 가진 해수와 보존적인 혼합 과정을 거친 것으로 생각된다.

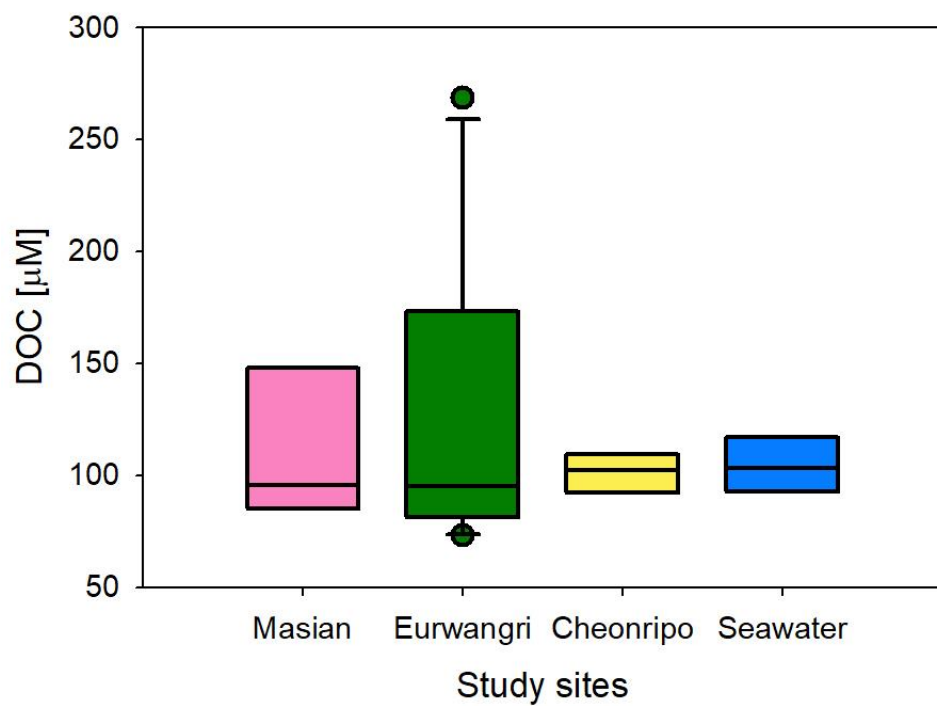


Figure 5. Box plots of DOC concentrations in study sites (Masian, Eurwangri, and Cheonripo Beach)

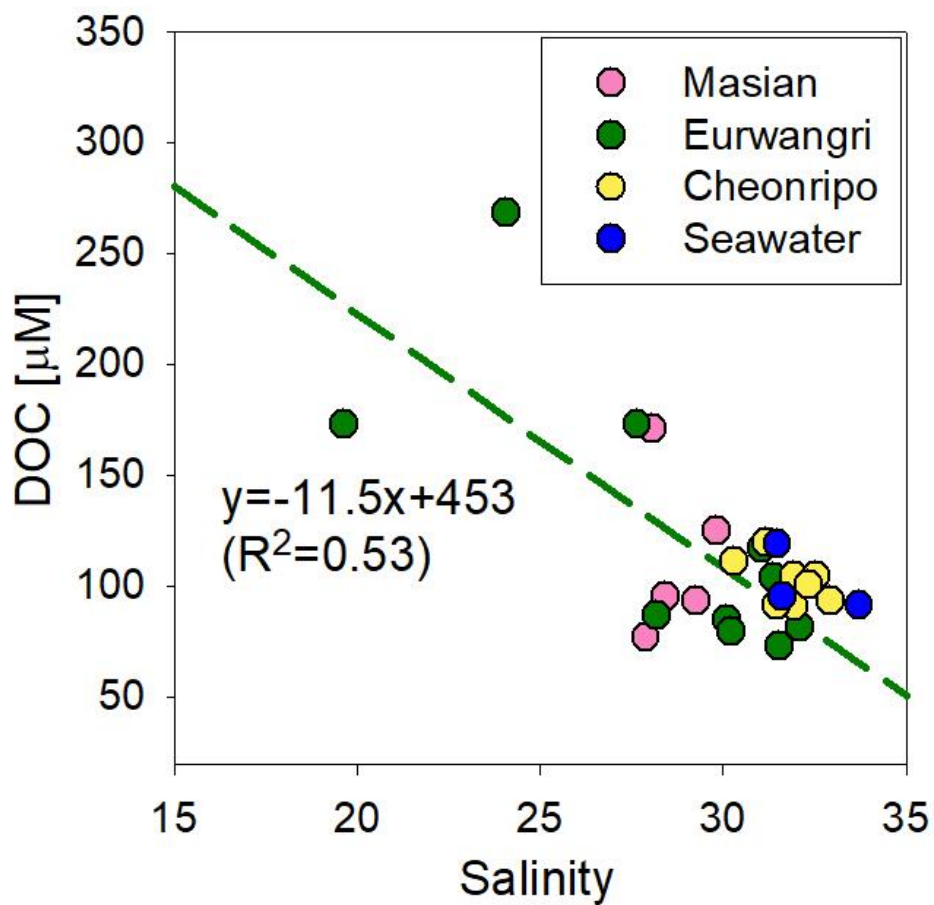


Figure 6. Plots of salinity versus DOC concentrations in study sites (Masian, Eurwangri, and Cheonripo Beach)

3.3 공극수 중 용존유기탄소의 안정탄소동위원소 비

본 연구 지역들에서 나타난 용존유기탄소의 안정탄소동위원소 비 값 ($\delta^{13}\text{C}-\text{DOC}$)은 $-24.8 \sim -18.9 \text{ ‰}$ (평균: $-22.1 \pm 1.4 \text{ ‰}$)의 범위를 나타내었다(Figure 7, Table 2, 3, 4). 공극수 내에서 관찰된 $\delta^{13}\text{C}-\text{DOC}$ 값의 범위가 해양 기원의 $\delta^{13}\text{C}-\text{DOC}$ ($-18 \sim -22 \text{ ‰}$)과 육상 기원의 $\delta^{13}\text{C}-\text{DOC}$ (C3 plant; $-25 \sim -37 \text{ ‰}$) 값의 사이에 존재하므로, 따라서 본 연구 지역에 존재하는 유기물들은 해양 기원의 유기물과 육상 기원의 유기물들 간의 혼합 상태임을 시사한다. 본 연구 지역들의 해수 시료들의 $\delta^{13}\text{C}-\text{DOC}$ 은 $-21.5 \sim -21.2 \text{ ‰}$ (평균: $-21.1 \pm 0.4 \text{ ‰}$)의 범위를 보였다. 해수 중 $\delta^{13}\text{C}-\text{DOC}$ 의 값의 지역적 차이는 나타나지 않았으며, 일반적으로 알려져 있는 해양 기원 용존유기탄소의 $\delta^{13}\text{C}$ 의 범위에 모두 들어가는 값들이 나타났다. 연구 지역별 공극수 내 존재하는 $\delta^{13}\text{C}-\text{DOC}$ 값의 차이를 살펴보면, 마시안에서 $-24.0 \sim -22.4 \text{ ‰}$ (평균: $-23.2 \pm 0.7 \text{ ‰}$), 을왕리에서 $-24.8 \sim -20.1 \text{ ‰}$ (평균: $-22.6 \pm 1.9 \text{ ‰}$), 천리포에서 $-22.6 \sim -21.1 \text{ ‰}$ (평균: $-22.1 \pm 0.5 \text{ ‰}$)의 범위를 보였다. 상대적으로 무거운 $\delta^{13}\text{C}-\text{DOC}$ 값이 관찰된 천리포 지역은 다른 지역들에 비해 해양 기원의 유기물의 영향을 크게 받는 것으로 보인다. 하지만 본 연구에서 관찰된 해수 중 $\delta^{13}\text{C}-\text{DOC}$ 의 값보다 더 가벼운 값들이 천리포 지역에서 관찰되는 것으로 보아, 이 지역에는 육상 기원의 유기물 역시 영향을 주는 것으로 보인다. 천리포와 해수 중 용존유기탄소의 $\delta^{13}\text{C}$ 의 값이 상대적으로 낮은 마시안과 을왕리 지역에서는 다른 지역에 비해 육상 기원의 유기물 영향을 다른 지역에 비해 많이 받는 것으로 고려된다.

$\delta^{13}\text{C}-\text{DOC}$ 의 값과 염분 간의 상관관계분석 결과, 모든 연구 지역에서 유의미한 상관관계는 관찰되지 않았지만, 대체적으로 낮은 염분에

서의 유기물일수록 가벼운 $\delta^{13}\text{C}$ -DOC의 값이 나타나고 염분이 높을수록 $\delta^{13}\text{C}$ -DOC의 값이 무거워지는 경향을 보였다(Figure 8). 공극수 내의 용존유기탄소의 거동을 보다 명확히 분석하기 위해, 용존유기탄소의 농도를 고려한 $\delta^{13}\text{C}$ -DOC의 값에 대한 보존적 혼합곡선(conservative mixing curve)을 two endmember mixing equation을 이용하여 계산하였다(Spiker, 1980; Raymond and Bauer, 2001):

$$\delta^{13}\text{C}_s = \frac{F_t \times \delta^{13}\text{C}_t[\text{DOC}]_t + (1 - F_t) \times \delta^{13}\text{C}_m[\text{DOC}]_m}{[\text{DOC}]_s},$$

이때, $\delta^{13}\text{C}_s$, $\delta^{13}\text{C}_t$, $\delta^{13}\text{C}_m$ 은 각각 측정된 시료, 담지하수 중 유기물의 endmember, 해수 중 유기물의 endmember의 $\delta^{13}\text{C}$ 값이다; F_t 은 측정된 해수의 염분들로부터 계산된 육상 기원의 담지하수의 비율이다; $[\text{DOC}]_s$, $[\text{DOC}]_t$, $[\text{DOC}]_m$ 은 각각 측정된 시료, 담지하수 endmember, 해수 endmember 중 용존유기탄소의 농도이다.

해수의 endmember는 본 연구 지역들에서 채취한 연안 해수 시료의 평균값(S: 31.9, DOC: 102 μM , $\delta^{13}\text{C}$: -21.3 ‰)을 이용하였다. 한편, 본 연구에서는 담지하수의 endmember는 채수하지 못하였기 때문에 을왕리에서의 DOC 농도와 염분 간의 상관관계식에서 염분이 0일때의 농도 값인 $453 \pm 111 \mu\text{M}$ 를 담지하수 endmember 중 DOC 농도로 가정하였고, -28 ‰의 $\delta^{13}\text{C}$ 값(Donis *et al.*, 2017)을 본 연구의 담지하수 endmember로 활용하였다.

위의 식을 통해 계산된 보존적 혼합 곡선과 본 연구에서 측정된 시료들의 측정값을 비교해본 결과(Figure 8), 본 연구 지역에서의 $\delta^{13}\text{C}$ -DOC 값은 대체적으로 이 혼합 곡선 상에 존재하였다. 따라서 본 연구 지역들에서는 고농도의 육상 기원의 DOC가 담지하수를 통해 유입되어

해수와 비교적 보존적인 혼합되는 것으로 생각된다.

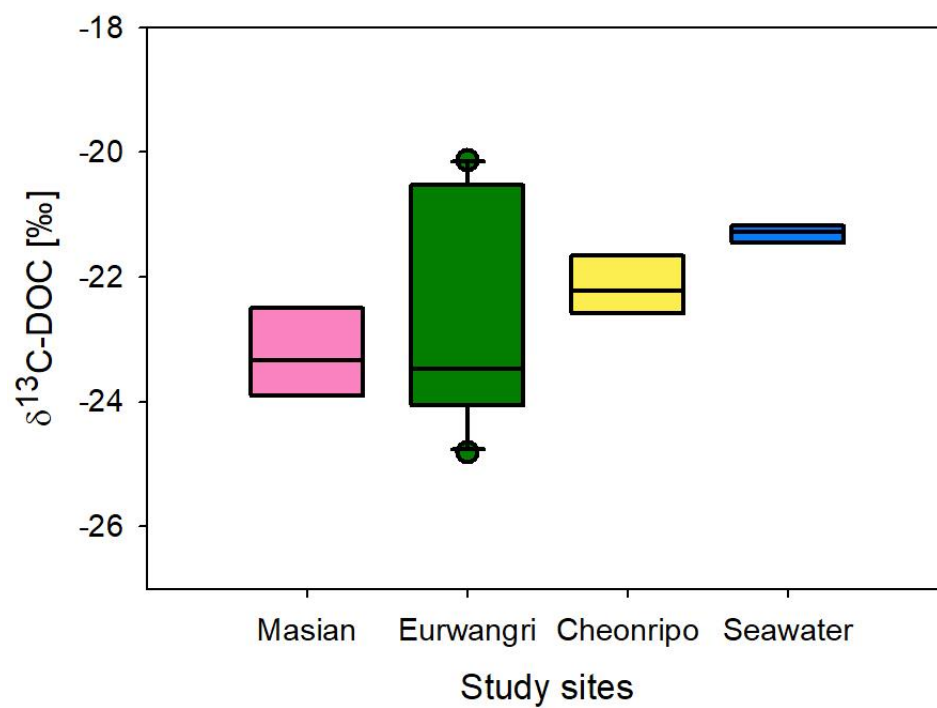


Figure 7. Box plots of the values of $\delta^{13}\text{C-DOC}$ in study sites (Masian, Eurwangri, and Cheonripo)

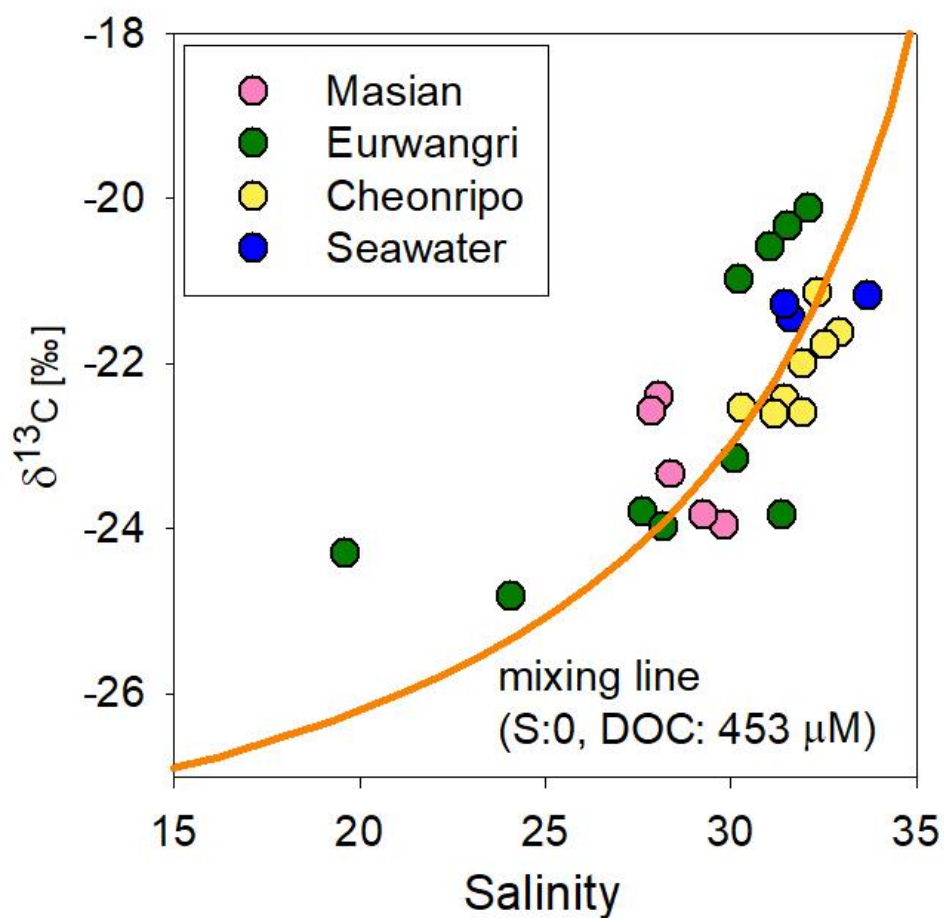


Figure 8. Plots of salinity versus $\delta^{13}\text{C}$ –DOC values in study sites and conservative mixing line between terrestrial endmember (S: 0, DOC: 453 μM , $\delta^{13}\text{C}$ –DOC: -28.0 ‰ ; $\delta^{13}\text{C}$ –DOC values from Donis *et al.*, 2017) and marine endmember (S: 31.9, DOC: 102 μM , $\delta^{13}\text{C}$ –DOC: -21.3 ‰).

3.4 형광 용존유기물질에 대한 PARAFAC 분석 결과

본 연구 지역들에서 채취된 공극수 및 해수 시료들의 FDOM 측정값에 대해 PARAFAC 분석한 결과, 모든 시료들에서 3가지 주요 성분들(C1-C3)을 확인하였다(Figure 8, Table 1). 성분 1(C1)은 320 nm의 들뜸 파장과 484 nm의 방출 파장에서 피크로 표현되었다. 이때, 250 nm의 들뜸 파장 근처에서 강한 형광 세기가 나타나긴 하였으나, 이때 이 들뜸 파장 근처에서는 피크의 형태를 가지지 않으며 기기의 특성상 단파장의 들뜸 파장대에서 강한 형광 세기가 나타나기 때문에 이 위치를 피크로 판단하지 않았다. C1의 경우 Coble (2007)의 논문에서 구분했던 피크들 중 육상 기원의 humic-like component를 나타내는 피크 C와 유사하였다. 성분 2(C2)은 310 nm의 들뜸 파장과 406 nm의 방출 파장에서 피크가 나타났다. 이때 C2 역시 C1과 마찬가지로 250 nm의 단파장대에서 강한 형광 세기가 나타났으나, 이 역시 뚜렷한 피크 형태를 가지지 않은 것으로 보여 피크의 위치로 판단하지 않았다. C2는 Coble (2007)의 연구에서 피크 M와 유사하였기 때문에 해양 기원의 humic-like component로 판단하였다. 성분 3(C3)는 다른 피크들에 비해 상대적으로 좁은 반응 파장대를 보였으며 피크는 275 nm의 들뜸 파장과 340 nm의 방출 파장에서 나타났다. C3는 Coble (2007)에서 제시된 피크 T(tryptophan 아미노산 계열의 protein-like component)와 동일한 피크 위치인 것을 보아, 이 성분은 protein-like component로 판단하였다.

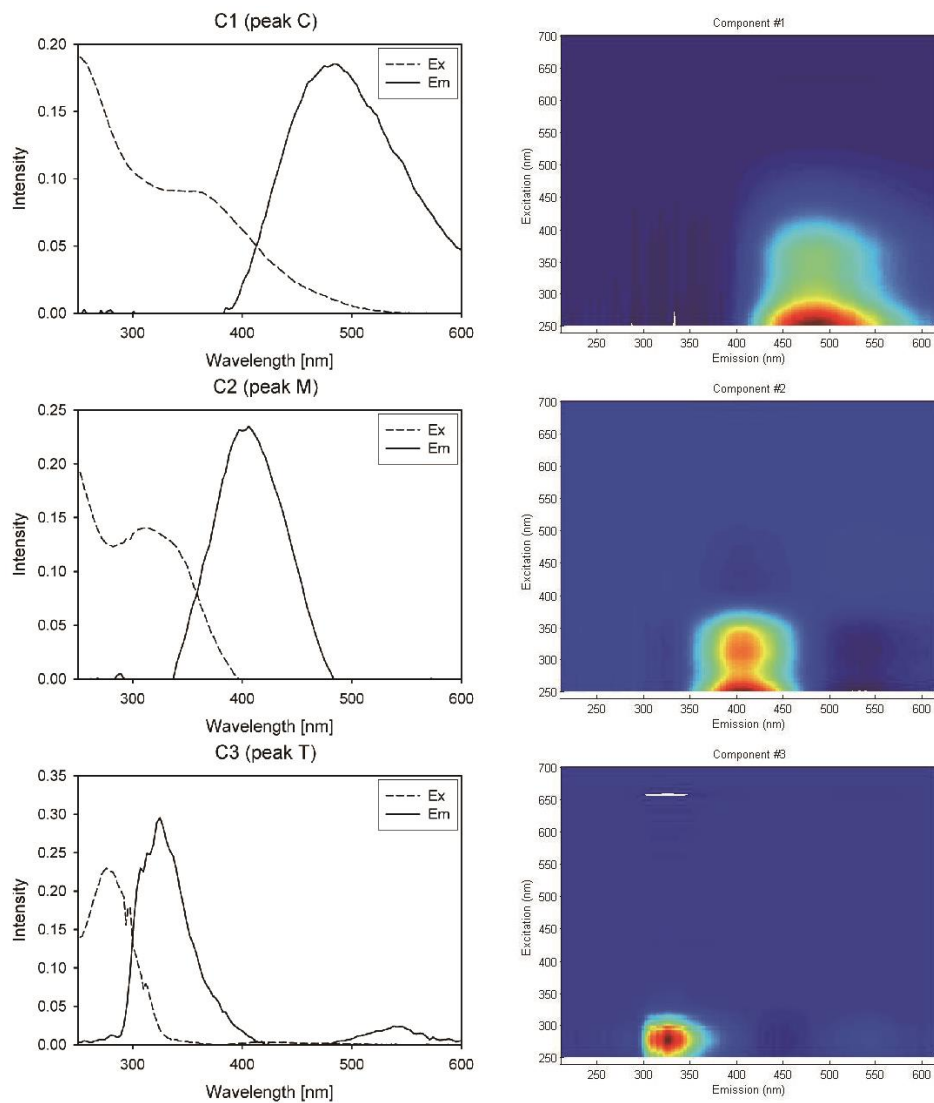


Figure 9. Excitation–emission matrix spectroscopy (EEMs) contour plots and loadings of each components determined by using the parallel factor analysis (PARAFAC).

Table 1. Characteristics of the FDOM components determined by the parallel factor analysis (PARAFAC) modeling in this study

Component	Ex/Em wavelenths of peak [nm]	Coble (1996)	Description of origin	References
C1	320/484	C	Terrestrial humic-like component derived from the terrestrial sources and autochthonous processes	C3: 385/448 nm (Kim <i>et al.</i> , 2018) C3: 385m/468 nm (Kwon <i>et al.</i> , 2018) C4: 250 (360)/440 nm (Stedmon and Markager, 2005) C2: 345/433 nm (Yamashita <i>et al.</i> , 2008) C1: 260 (370)/466 nm (Yamashita <i>et al.</i> , 2010)
C2	310/406	M	Marine humic-like component derived from the biological and microbial processes	C1: 325/392 nm (Kim <i>et al.</i> , 2018) C1: 325/404 nm (Kwon <i>et al.</i> , 2018) C3: 250 (310)/400 nm (Kowalczyk <i>et al.</i> , 2009) C6: 250 (320)/400 nm (Stedmon and Markager, 2005) C6: 325 (260)/ 385 nm (Yamashita <i>et al.</i> , 2008)
C3	275/340	T	Protein-like FDOM (tryptophan) component derived from the autochthonous	C2: 285/332 nm (Kim <i>et al.</i> , 2018) C2: 285/336 nm (Kwon <i>et al.</i> , 2018) C7: 280/344 nm (Stedmon and Markager, 2005) C5: 280 (240)/368 nm (Stedmon <i>et al.</i> , 2003)

3.5 사질 퇴적물 내의 공극수 중 형광 용존유기물질 분포

연구 지역인 마시안, 을왕리, 천리포 지역에서의 FDOM 성분 중 피크 C(humic-like FDOM)의 농도는 1.27–8.70 R.U.(평균: 3.17 ± 1.70 R.U.)의 분포를 보였다. 지역별 피크 C의 농도 분포를 살펴보면, 마시안의 경우 4.03–5.13 R.U.(평균: 4.57 ± 0.51 R.U.), 을왕리 지역의 경우 1.64–2.94 R.U.(평균: 2.02 ± 0.46 R.U.), 천리포 지역에서는 2.23–8.70 R.U.(평균: 4.26 ± 2.08 R.U.)의 농도 분포를 보였으며, 3 지역의 해수 시료들의 경우에는 1.27–2.00 R.U.(평균: 1.74 ± 0.41 R.U.)의 농도 범위를 보였다(Figure 9a, Table 2, 3, 4). 피크 C의 농도는 용존유기탄소의 지역적 차이와 상반된 결과가 나타났다. 해수 중 용존유기탄소 농도에 비해 평균적으로 높은 농도의 용존유기탄소가 관찰되었던 을왕리 지역에서 피크 C는 해수 평균 농도와 크게 다르지 않은 농도가 관찰된 반면, 해수 중 용존유기탄소 농도와 크게 다르지 않았던 마시안과 천리포 지역에서는 상대적으로 높은 농도의 피크 C가 관찰되었다.

FDOM 성분 2이었던 피크 M의 농도는 1.03–5.00 R.U.(평균: 2.52 ± 1.13 R.U.)의 분포를 보였다. 지역별 농도를 살펴보면, 마시안 지역에서는 3.47–5.76 R.U.(평균: 4.18 ± 0.60 R.U.), 을왕리 지역의 경우 1.48–2.53 R.U.(평균: 1.95 ± 0.59 R.U.), 천리포 지역에서는 1.25–3.37 R.U.(평균: 2.58 ± 0.97 R.U.)의 농도 분포를 보였으며, 3 지역의 해수 시료들의 경우에는 1.03–1.80 R.U.(평균: 1.51 ± 0.42 R.U.)의 농도 범위를 보였다(Figure 9b, Table 2, 3, 4) 피크 M의 농도 분포는 피크 C와 유사한 경향성을 나타내었다. 마시안과 천리포 지역에서는 주변 인근 해수에 비해 평균적으로 큰 피크 M의 농도가 관찰된 반면, 을왕리 지역의 피크 M 농도는 두 지역보다 낮으며 해수와 비슷한 수준의 농도

가 나타났다.

FDOM 성분 중 피크 T의 농도는 0.96–5.76 R.U.(평균: 2.48 ± 1.13 R.U.)의 분포를 보였다. 각 연구 지역에서의 피크 T의 농도 분포를 살펴보면, 마시안에서는 3.13–5.76 R.U.(평균: 4.30 ± 1.04 R.U.), 을왕리의 경우 1.84–2.53 R.U.(평균: 2.17 ± 0.24 R.U.), 천리포 지역에서는 1.29–3.37 R.U.(평균: 1.85 ± 0.71 R.U.)의 농도 분포를 보였으며, 3 지역의 해수 중 피크 T는 0.96–3.11 R.U.(평균: 2.19 ± 1.11 R.U.)의 농도 범위를 보였다(Figure 9c, Table 2, 3, 4). 피크 T는 두 humic-like 성분들과는 다른 경향성을 보였다. Humic-like 성분들과 용존유기탄소는 연구 지역의 해수들 간의 차이가 적었던 반면, 피크 T의 농도는 지역마다 큰 편차를 보였다. 이는 Protein-like 성분으로 알려져 있는 피크 T는 휴믹 물질들에 비해 생물 활동과 밀접한 연관되어 쉽게 생성과 제거가 있기 때문으로 생각된다.

공극수내의 형광 용존유기물질의 거동을 살펴보기 위해 형광 용존유기물질과 염분 간의 상관관계를 분석하였다(Figure 11). 두 humic-like FDOM(C1, C2)의 경우, 두 물질 모두 을왕리(C1: $y = -0.098x + 4.81$, $R^2 = 0.70$, $p\text{-value} < 0.05$; C2: $y = -0.13x + 5.69$, $R^2 = 0.76$, $p\text{-value} < 0.05$)와 천리포(C1: $y = -2.16x + 73.12$, $R^2 = 0.76$, $p\text{-value} < 0.05$; C2: $y = -0.98x + 33.74$, $R^2 = 0.71$, $p\text{-value} < 0.05$)에서 염분과 음의 상관관계를 보였다. 반면 마시안 지역에서는 두 humic-like FDOM과 염분간의 유의미한 상관관계를 관찰하지 못하였다. 을왕리와 천리포 지역에서는 고농도의 담지하수 기원의 humic-like FDOM들이 상대적으로 농도가 낮은 해수와 보존적으로 혼합이 되는 것으로 보인다. 하지만, 천리포의 경우 상관관계에서 추정되는 담지하수 endmember의 두 humic-like FDOM 값이 각각 73.12 R.U.와 33.74 R.U. 농도 값으로, 이는 선행연구들에서 관찰된 공극수나 담수내 humic-like FDOM

농도(1.8–12.5 R.U., 평균: 7.3 ± 3.8 R.U.; Chen *et al.*, 2017; Gueguen *et al.*, 2016; Guo *et al.*, 2011; Mizuno *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2013, 2015; Yuan *et al.*, 2014)의 범위를 벗어날 뿐만 아니라 물에 추출된 토양 유기물(water-extracted soil organic matter; 20.0 R.U.)과 도심 하천(urban stream; 19.2 R.U.) 같이 humic-like FDOM의 농도가 높은 지역이라 알려져 있는 지역들에서의 값보다도 높았다(Wang *et al.*, 2018; Mihalevich *et al.*, 2017). 따라서, 다른 지역과 해수에 비해 높게 관찰된 humic-like FDOM들은 단순히 담지하수에서 보존적으로 유입된 FDOM이 아니라 공극수 내에서 생성된 결과일 가능성이 높다고 생각된다. 두 humic-like FDOM들과는 달리 protein-like FDOM(C3)는 모든 연구지역들에서 염분 간의 유의미한 상관관계가 나타나지 않았으며, 이는 앞서 언급한 바와 같이 생물 활동에 영향을 많이 받기 때문으로 생각된다.

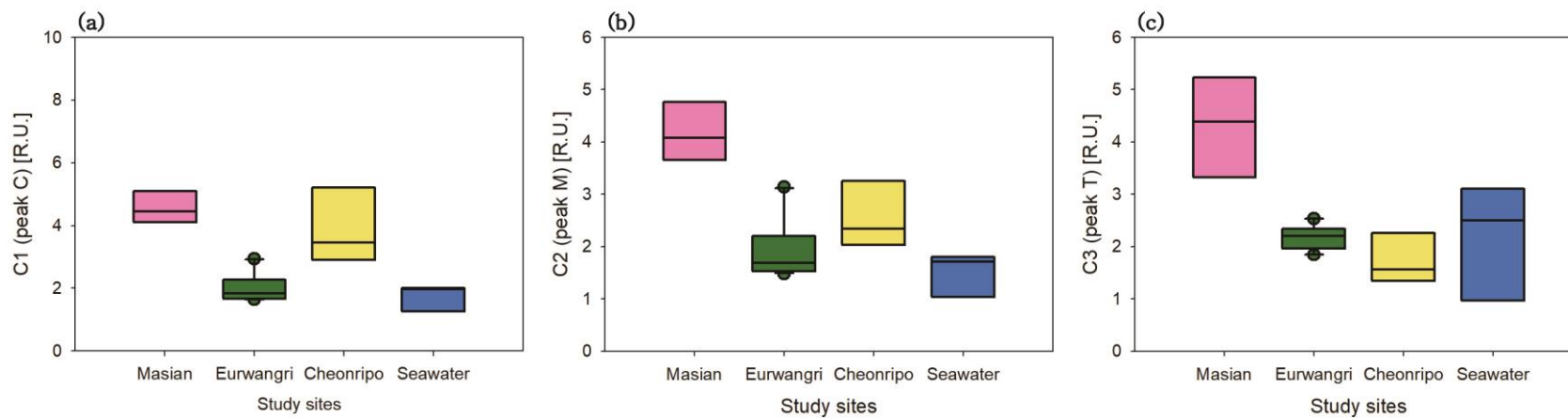


Figure 10. Box plots of the concentrations of C1 (peak C) (a), C2 (peak M) (b), and C3 (peak T) (c) in study sites

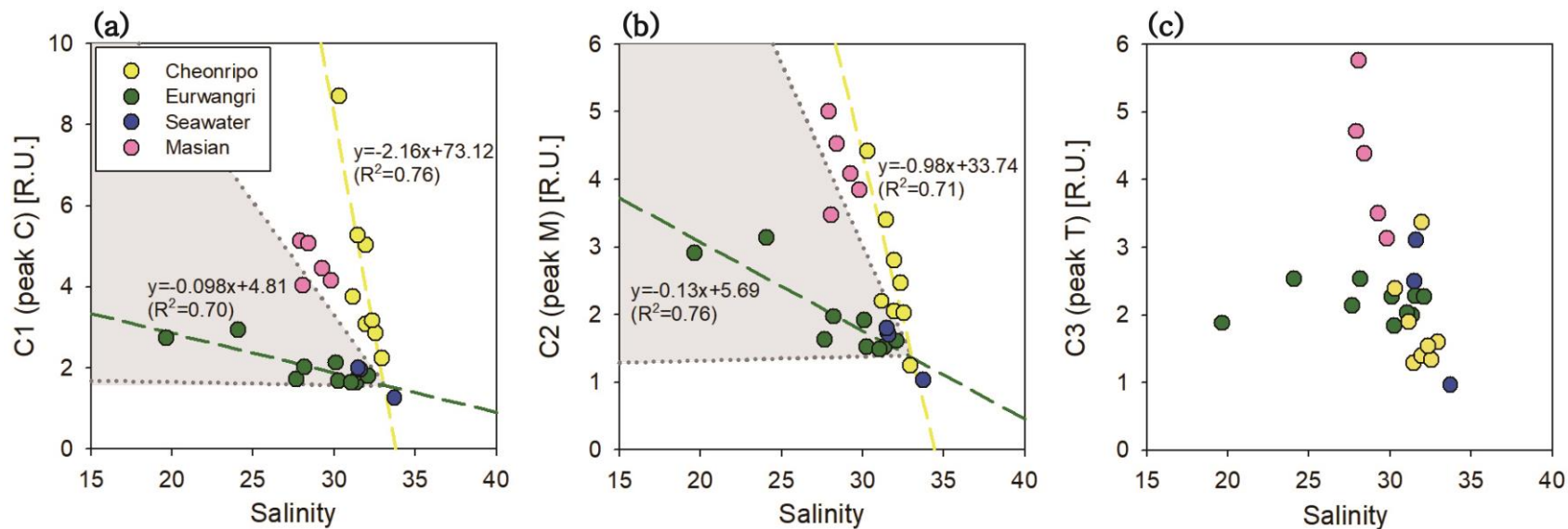


Figure 11. Plots of salinity versus the concentrations of C1 (peak C) (a), C2 (peak M) (b), and C3 (peak T) (c) in study sites. Gray areas are the range of possible conservative mixing lines between seawater and natural fresh water.

Table 2. The concentrations of salinity, DOC, $\delta^{13}\text{C}$, and FDOM components in January 2018 in Masian Beach.

Station	Type of sample	Distances from the land [m]	Salinity	DOC [μM]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	FDOM [R.U.]		
						C1 (peak C)	C2 (peak M)	C3 (peak T)
M1	Porewater	0	29.8	125	-24.0	4.16	3.84	3.13
M2	Porewater	2	29.3	93	-23.8	4.45	4.08	3.50
M3	Porewater	4	28.1	171	-22.4	4.03	3.47	5.76
M4	Porewater	6	27.9	77	-22.6	5.13	5.00	4.71
M5	Porewater	8	28.4	95	-23.3	5.07	4.53	4.39
SW1	Seawater	12	31.5	119	-21.3	2.00	1.80	2.50

Table 3. The concentrations of salinity, DOC, $\delta^{13}\text{C}$, and FDOM components in January 2018 in Eurwangri Beach.

Station	Type of sample	Distances from the land [m]	Salinity	DOC [μM]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	FDOM [R.U.]		
						C1 (peak C)	C2 (peak M)	C3 (peak T)
E1	Porewater	0	31.4	104	-23.8	1.64	1.53	2.00
E2	Porewater	2	24.1	269	-24.8	2.94	3.14	2.53
E3	Porewater	4	27.7	173	-23.8	1.72	1.63	2.14
E4	Porewater	6	30.1	85	-23.2	2.13	1.92	2.27
E5	Porewater	8	19.6	173	-24.3	2.73	2.91	1.88
E6	Porewater	10	28.2	86	-24.0	2.02	1.97	2.53
E7	Porewater	12	31.5	73	-20.3	1.87	1.74	2.28
E8	Porewater	14	32.1	82	-20.1	1.80	1.61	2.26
E9	Porewater	16	30.2	79	-21.0	1.68	1.52	1.84
E10	Porewater	18	31.1	117	-20.6	1.64	1.48	2.03
SW2	Seawater	20	31.6	95	-21.5	1.97	1.71	3.11

Table 4. The concentrations of salinity, DOC, $\delta^{13}\text{C}$, and FDOM components in October 2017 in Cheonripo Beach.

Station	Type of sample	Distances from the land [m]	Salinity	DOC [μM]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	FDOM [R.U.]		
						C1 (peak C)	C2 (peak M)	C3 (peak T)
C1	Porewater	0	32.0	91	-22.0	5.03	2.80	3.37
C2	Porewater	2	31.5	92	-22.4	5.28	3.40	1.29
C3	Porewater	4	30.3	111	-22.5	8.70	4.42	2.39
C4	Porewater	6	31.2	119	-22.6	3.75	2.20	1.90
C5	Porewater	8	31.9	104	-22.6	3.08	2.05	1.40
C6	Porewater	10	32.9	93	-21.6	2.23	1.25	1.59
C7	Porewater	12	32.6	105	-21.8	2.85	2.03	1.33
C8	Porewater	14	32.3	100	-21.1	3.17	2.47	1.53
SW3	Seawater	20	33.7	92	-21.2	1.27	1.03	0.96

3.6 용존유기탄소와 형광 용존유기물질 간의 상관관계

사질 퇴적물의 공극수 내에서 존재하는 용존유기탄소와 형광 용존유기물질 중 humic-like 성분(C1) 간의 상관관계를 살펴본 결과, 연구 지역들마다 상이한 차이가 관찰되었다(Figure 12). 을왕리 지역에서는 용존유기탄소와 형광 용존유기물질 간의 양의 상관관계가 관찰되었으며($y=0.005x+1.351$, $R^2=0.53$, $p\text{-value}<0.05$), 이러한 두 물질간의 양의 상관관계는 일반적으로 해양 환경에서 매우 뚜렷하게 나타나는 것으로 알려져 있다(Kalio, 1999; Ferris and Lehman, 2008). 이는 용존유기탄소와 형광 용존유기물질이 같은 기원을 가지는 것을 보여주며, 두 물질 모두 염분과 음의 상관관계를 나타낸 것을 보아 을왕리에서는 담지하수를 통해 육상 기원의 용존유기탄소와 humic-like FDOM이 높은 농도로 유입되는 것으로 보인다. 또한 두 물질의 비율이 일정한 것으로 보아 을왕리 지역의 공극수 내에서는 유기 물질들 간의 추가적인 생성이나 제거, 변형 과정을 거치지 않으며, 상대적으로 낮은 농도의 용존유기탄소와 humic-like FDOM의 해수와 고농도의 담지하수가 보존적으로 혼합되는 것으로 보인다. 이는 사질 퇴적물 중의 공극수가 이 지역에서 짧은 체류 시간을 가지기 때문으로 생각된다.

마시안과 천리포에서는 용존유기탄소와 humic-like 성분간의 유의미한 상관관계가 나타나지 않았다. 그리고 이 지역들은 해수와 비슷한 용존유기탄소의 농도를 보이지만, 해수와 을왕리보다 높은 humic-like 성분들의 농도가 나타났다. 이는 용존유기탄소와 humic-like 형광 용존유기물질의 거동 및 분포가 을왕리와는 다른 매커니즘의 영향을 받는 것으로 생각된다. Kim and Kim (2017)에 따르면, 제주도 지역에서 SGD를 통해 낮은 용존유기탄소와 주변 해수보다 2-3배 높은 농도의

humic-like FDOM이 주변 해수로 공급되는 것을 밝힌바 있다. 이 결과는 해저 하구 내에서 미생물 활동에 의해 용존유기탄소가 분해가 일어나고, 이로 인해 humic-like FDOM이 생성되기 때문으로 판단하였다 (Kim and Kim, 2017). 또한 Suryaputra *et al.* (2015)의 연구에서도 천리포나 마시안 지역과 유사한 분포가 관찰되었다. 3주 동안 해저 하구 (the northeastern Gulf of Mexico)에서의 용존유기탄소와 형광 용존유기물질 모니터링을 한 결과, 상대적으로 높은 염분이 나타난 지역에서 담지하수의 영향을 받는 다른 지역들에 비해 낮은 용존유기탄소 농도와 높은 humic-like FDOM 농도가 관찰되었다. 이러한 특징적인 분포는 해변 퇴적물 내로 침투했거나 혹은 퇴적물 내 존재하던 입자성유기탄소 (particulate organic carbon; POC)의 분해를 통해 공급된 분해성 (labile) 용존유기물질의 분해에 의한 결과로 판단하였다 (Suryaputra *et al.*, 2017). 또한 Seidel *et al.* (2014) 연구에서도 조간대 해저 하구 (intertidal subterranean estuary) 지역의 표층(깊이 100 cm 이내) 사질 퇴적물 내 공극수에서 주변보다 낮은 DOC 농도와 높은 방향족 화합물 (aromatic compounds) 농도, 가벼운 $\delta^{13}\text{C}$ 값이 관찰된 바 있다. 이 지역의 공극수 중 생물 반응성이 높은 용존 탄수화물 (dissolved carbohydrate; DCHO)의 농도가 낮은 것으로 보아 연구자들은 극 표층 지역에서 해수 기원의 유기물이나 퇴적물 내 생물 활동에 의해 생성된 유기물, 또는 퇴적물 기원의 유기물이 분해가 되며 상대적으로 $\delta^{13}\text{C}$ 값이 낮아지고, 동시에 분해 산물로 방향족 화합물의 농도가 증가된 것으로 보았다 (Seidel *et al.*, 2014). 선행연구 결과들과 같이 마시안과 천리포 지역에서도 사질 대수층으로 유입된 분해성 용존유기탄소가 미생물 활동에 의해 분해가 되고, 이로 인해 해수보다 높은 humic-like FDOM이 형성이 되는 것으로 생각된다.

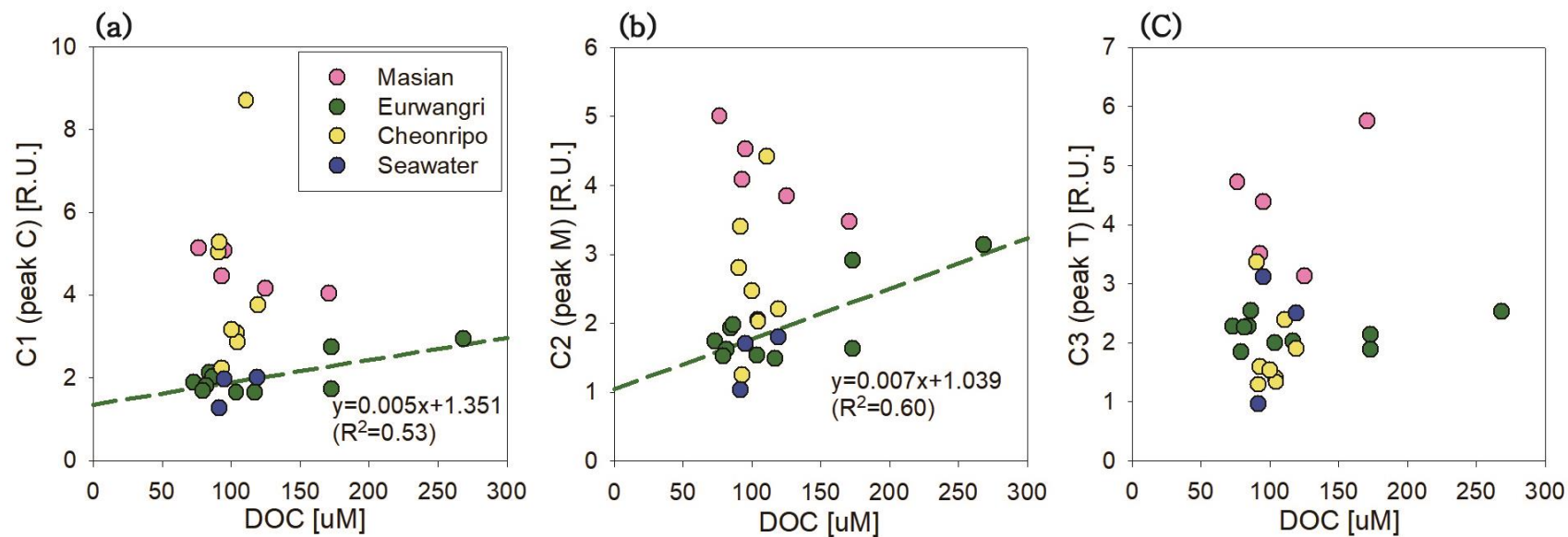


Figure 12. Plots of DOC concentrations versus the concentrations of C1 (peak C) (a), C2 (peak M) (b), and C3 (peak T) (c) in study sites.

3.7 사질 퇴적물과 해수를 이용한 배양 실험 결과

21일 동안 진행된 배양 실험에서는 실험 조건과 분석 항목마다 상이한 변화 양상이 나타났다. 먼저, Nalgene 병에 해수만 담은 후 추가적인 산소 공급 없이 배양 했던 통제 실험 조건에서는 용존유기탄소의 분해가 일어났다(Figure 14c, Table 5). 용존 유기 탄소의 농도는 초기 104 μM 에서 7일까지 계속 농도가 낮아진 뒤(DOC: 77 μM) 실험 종료까지 일정한 농도가 유지(DOC: 75 μM)되었다(21일 동안 총 약 28% 감소). pH(0 일차: 8.04, 21 일차: 7.91, 약 1.6 % 감소), DO(0 일차: 8.15 mg/L, 21 일차: 3.45, 약 58 % 감소), protein-like FDOM(C3; 0 일차: 2.06 R.U., 21 일차: 1.42 R.U., 약 31 % 감소)도 용존유기탄소와 마찬가지로 7일까지 농도가 낮아지다가 7일 이후엔 일정한 농도가 유지되는 경향을 보였다(Figure 14b, Table 5). 하지만 humic-like FDOM(C1, C2)은 시간에 따라 농도가 증가하는 경향성이 관찰되었다(C1: 1.78 R.U.에서 2.06 R.U., 약 15 % 증가; C2: 1.32 R.U.에서 1.54 R.U., 약 17 % 증가; Figure 14d, 14e, Table 5). 이 결과는 하구역(estuarine, Moran *et al.*, 2000; Søndergaard *et al.*, 2003; Boyd and Osburn, 2004), 해수(Stedmon and Markager, 2005; Shimotori *et al.*, 2009), 담수 (Søndergaard *et al.*, 2003; Cammack *et al.*, 2004)에서 채취된 시료를 통해 진행한 생분해(biodegradation) 배양 실험에서 나타난 시간에 따른 DOC와 humic-like FDOM 변화 양상이 일치하였다. 이 때, 본 실험 중 용존유기탄소의 시간에 따른 변화는 생분해성(biodegradable) 특징을 가진 것으로 알려져 있는 protein-like FDOM과 유사한 경향성을 보이는 것으로 보아, 시료 중 labile DOC가 미생물 활동에 의해 분해 작용이 일어난 것으로 보인다

(Figure 14e, Table 5). pH와 DO의 감소하는 경향은 역시 미생물에 의한 분해가 일어났음을 시사한다.

무산소 환경에서의 유기물 변화를 살펴보기 위해 진행했던 무산소 조건에서는 통제 조건과는 다른 배양 시간에 따른 변화가 관찰되었다. 용존 산소는 실험 시작(DO: 8.15 mg/L) 후 3 일차(DO: 1.48 mg/L)까지 급격하게 산소가 소모 된 후 3일 이후에는 평균 0.74 mg/L 이하의 농도로 유지되었다(Figure 14b, Table 6). 용존 산소 측정 당시 고정 시약을 사용하거나 공기에 노출되지 않도록 측정한 것은 아니기 때문에, 오차 발생을 고려하면 3일 이후에는 무산소 환경이 조성된 것으로 판단하였다. pH는 배양 시작(pH: 8.04) 후 초기 3일(pH: 7.50)까지 급격히 감소한 후 지속적으로 감소하는 경향성(21 일차 pH: 7.22)을 나타내었다(Figure 14a, Table 6). 배양 3일차까지의 DO와 pH의 급격한 감소는 배양 시작 후, 많은 유기물이 들어오고 지속적으로 분해가 일어났음을 보여준다. 실제로 비커 실험에서의 DOC(0일 차: 104 μ M, 3일 차: 206.9 μ M, 21일 차: 226 μ M, 총 116 % 증가), humic-like FDOM(C1: 1.32 R.U.에서 7.93 R.U.까지 증가, 약 502 % 증가; C2: 1.78 R.U. 에서 12.39 R.U.까지 증가, 약 595 % 증가), protein-like FDOM(0일 차: 2.06 R.U., 3일 차: 2.78 R.U., 21일 차: 3.01 R.U., 약 46 % 증가) 모두 실험 직후 급격한 농도 증가를 보였으며, 3일 차까지 급격히 상승한 뒤 서서히 증가하는 패턴을 보였다(Figure 14c, 14d, 14e, 14f, Table 6). 통제 실험 조건의 경향성과 달리, 배양 이후 labile DOC와 protein-like FDOM이 낮아지지 않는 것은 산소의 빠른 고갈로 인해 박테리아의 분해가 활발하지 못하기 때문으로 생각된다. 또한 배양 직후에 나타난 용존유기탄소와 모든 FDOM 성분들의 급격한 농도 증가는 퇴적물에 존재하던 유기물들의 영향으로 보인다.

대부분의 산소가 고갈이 된 후(3일 차 이후)에도 나타나는 지속적

인 humic-like FDOM 농도의 증가는 다른 연구들에서도 보고된 바 있는 퇴적물 내 무산소 환경에서 발생하는 혐기성 박테리아에 의한 humic-like FDOM 물질의 생성의 영향으로 보인다(Burdige *et al.*, 2004; Komada *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2016; Kim and Kim, 2016). 선행 연구들에 따르면 이러한 무산소 환경에서의 FDOM 생성은 sulfate reduction과 연관있다고 알려져 있으며, 본 배양 실험과 마찬가지로 DOC와 humic-like FDOM이 동시에 증가하며 비슷한 거동을 보이는 특징이 있다. 하지만 본 연구 지역인 마시안과 천리포 지역에서는 낮은 DOC 농도와 높은 humic-like FDOM이 특징이므로, 이 지역들의 높은 humic-like FDOM은 퇴적물 내 무산소 환경에서의 생성이 기원은 아닌 것으로 생각된다.

산소가 지속적으로 공급되는 조건의 칼럼 실험에서는 다른 두 배양 조건과는 다른 시간에 따른 변화 양상이 관찰되었다. pH는 다른 조건들과 마찬가지로 지속적인 감소가 관찰되었다(초기: 8.04, 18 일차: 7.42; Figure 14a, Table 7). 특히 비커 실험과 마찬가지로 1일차에 나타난 급격한 감소(1 일차 pH: 7.65)는 퇴적물에서 유기물의 공급에 의한 것으로 판단되며, 이후 배양 종료까지 나타난 지속적인 감소는 유기물의 분해에 의한 것으로 보인다. 용존 산소도 다른 실험들과 마찬가지로 배양 시작 후 감소는 하였으나, 실험 종료까지 평균적으로 일정한 농도가 유지되었다(0 일차: 8.15 mg/L, 1일차: 6.23 mg/L, 18 일차: 6.45 mg/L; Figure 14b, Table 7). 배양 시작 후 감소한 용존 산소 농도는 pH와 마찬가지로 배양 후 퇴적물에서 공급된 유기물의 영향으로 생각된다. 비커 실험과 마찬가지로 산소 조건에서도 용존유기탄소의 농도는 배양 시작 후 급격한 상승이 나타났는데($104\ \mu\text{M}$ 에서 $161\ \mu\text{M}$), 이는 칼럼 내에서 해수가 퇴적물 내로 투과하는 동안 퇴적물에 있던 유기물들이 공급된 결과로 보인다(Figure 14c, Table 7). 하지만 급격한 DOC

농도의 증가 이후에도 서서히 농도가 증가하는 패턴을 보였던 무산소 조건과는 달리 칼럼 실험에서는 시작 후 급격히 증가한 농도는 이후 실험 종료까지 지속적으로 감소하여 18일 이후에는 실험 초기와 비슷한 농도를 보였다(최종 DOC 농도: $109 \mu\text{M}$; 1일차 기준 32 % 감소). 이러한 변화는 protein-like FDOM에서도 나타났으며 (초기 농도: 2.06 R.U.; 1일차: 2.42 R.U.; 최종 농도: 1.65 R.U.; 1 일차 기준 약 31 % 감소; Figure 14f, Table 7), 실제로 DOC 농도와 protein-like FDOM 간의 양의 상관관계($y=0.016x-0.1955$, $R^2=0.88$, $p\text{-value}<0.05$)가 관찰되는 것으로 보아, 퇴적물에서 유입된 추가적인 유기물들은 분해성 유기물로 생각된다. 칼럼 실험에서의 시간에 따른 DOC 농도 감소 패턴은 지속적인 산소 공급으로 인해 퇴적물로부터 유입된 분해성 유기물이 분해되면서 나타난 것으로 보인다. 한편, 다른 실험과 마찬가지로 humic-like FDOM들은 실험 기간 동안 지속적인 증가를 보였다(Figure 14d, 14e, Table 7). Humic-like FDOM(C1, C2)은 초기 각각 1.32, 1.78 R.U. 농도에서 배양 직후 1일 경과 때 각각 2.93, 4.12 R.U.로 급격히 초기 값보다 약 2.2–2.3배 증가한 후, 실험 종료일인 18일 까지 점진적인 농도 증가(C1: 4.01 R.U., 약 3배 증가; C2: 6.27 R.U., 약 2.5 배 증가)가 나타났다. 초기 1일차의 증가는 DOC와 마찬가지로 퇴적물 중 존재하던 유기물의 유입된 것으로 보인다. 하지만 1일 차 이후 나타난 점진적인 증가 패턴은 퇴적물로 유입된 DOC와 해수 중 존재하던 DOC의 분해에 의한 칼럼 내 공극수에서의 생성으로 생각된다.

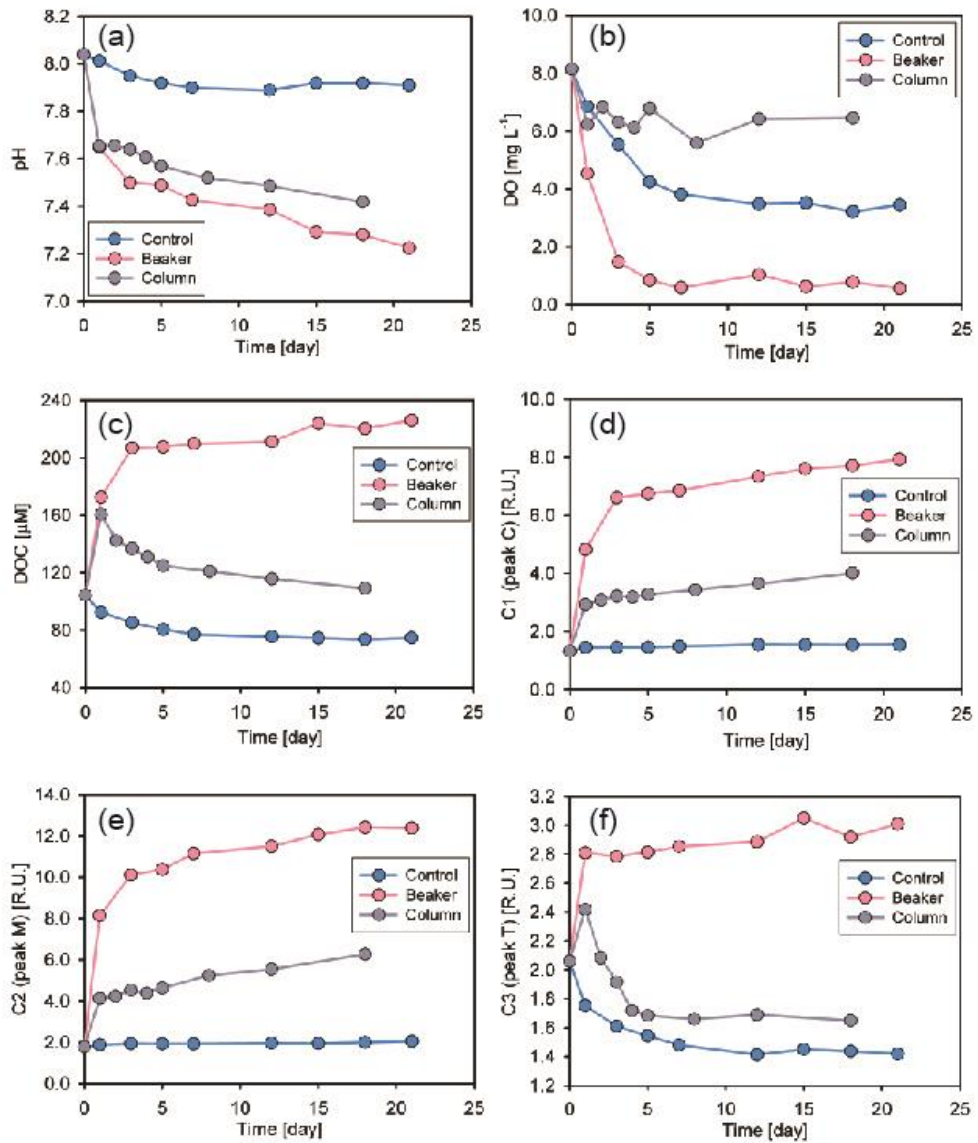


Figure 13. Plots of incubation times(day) versus pH (a), DO (b), DOC concentrations (c), the concentrations of C1(peak C) (d), C2(peak M) (e), and C3(peak T) (f) in laboratory incubations experiments using seawater and sandy sediment from Eurwangri Beach.

Table 5. The concentrations of pH, DO, DOC, and FDOM components during the incubation in control condition.

Time [day]	pH	DO [mg/L]	DOC [μ M]	FDOM [R.U.]		
				C1 (peak C)	C2 (peak M)	C3 (peak T)
0	8.04	8.15	104	1.32	1.78	2.06
1	8.01	6.86	93	1.45	1.88	1.75
3	7.95	5.53	85	1.45	1.94	1.61
5	7.92	4.24	81	1.45	1.93	1.54
7	7.90	3.81	77	1.48	1.93	1.48
12	7.89	3.48	76	1.54	1.96	1.41
15	7.92	3.52	75	1.54	1.95	1.45
18	7.92	3.22	74	1.54	2.00	1.44
21	7.91	3.45	75	1.54	2.06	1.42
<hr/>						
Total change of concentrations [(C _f -C _i)] ^①	-0.13	-4.70	-30	+0.22	+0.27	-0.64

^① C_i: initial concentration of parameters, C_f: final concentration of parameters.

Table 6. The concentrations of pH, DO, DOC, and FDOM components during the incubation in beaker (anoxic) condition.

Time [day]	pH	DO [mg/L]	DOC [μ M]	FDOM [R.U.]		
				C1 (peak C)	C2 (peak M)	C3 (peak T)
0	8.04	8.15	104	1.32	1.78	2.06
1	7.65	4.54	172	4.82	8.14	2.81
3	7.50	1.48	207	6.61	10.12	2.78
5	7.49	0.845	208	6.74	10.37	2.82
7	7.43	0.586	210	6.86	11.15	2.85
12	7.39	1.04	211	7.34	11.50	2.89
15	7.29	0.623	224	7.60	12.07	3.05
18	7.28	0.781	220	7.71	12.43	2.92
21	7.22	0.564	226	7.93	12.39	3.01
Total change of concentrations [(C _f –C _i)]				–0.82	–7.59	+122
				+6.61	+10.61	+0.95

Table 7. The concentrations of pH, DO, DOC, and FDOM components during the incubation in column (oxic) condition.

Time [day]	pH	DO [mg/L]	DOC [μ M]	FDOM [R.U.]		
				C1 (peak C)	C2 (peak M)	C3 (peak T)
0	8.04	8.15	104	1.32	1.78	2.06
1	7.65	6.23	161	2.93	4.12	2.42
2	7.66	6.83	142	3.07	4.23	2.08
3	7.64	6.31	137	3.22	4.53	1.92
4	7.61	6.13	131	3.19	4.39	1.72
5	7.57	6.79	125	3.28	4.63	1.68
8	7.52	5.59	121	3.43	5.24	1.66
12	7.49	6.42	116	3.65	5.55	1.69
18	7.42	6.45	109	4.01	6.27	1.65
Total change of concentrations [(C _f -C ₁)] ^②				-0.24	+0.22	-52
				+1.08	+2.15	-0.77

^② C_i: initial concentration of parameters, C₁: concentration of parameters in 1 day.

3.8 공극수 중 용존유기물질의 생지화학적 거동

칼럼 실험에서 관찰된 용존유기탄소의 감소와 humic-like FDOM의 증가는 본 실험 지역 중 마시안과 천리포에서 관찰된 결과와도 유사하였다. 칼럼에서 배양된 후의 공극수 특성과 배양 전 해수의 특성을 비교하면, 배양 전과 후의 용존유기탄소 농도는 비슷하지만, humic-like FDOM의 경우 배양 후 농도는 배양 전 농도보다 3-3.5 배 높아졌다. 칼럼 실험에서 관찰된 DOC와 humic-like FDOM의 상반되는 거동은 선행연구에서의 배양 실험에서도 나타난 바 있다. Jørgensen *et al.* (2014)의 연구에서는 북극해 표층수와 대서양 표층수에 생물 반응성이 높은 glucose를 추가하여 배양하여 시간에 따른 DOC와 humic-like FDOM (ex/em: 240/438 nm) 농도의 변화를 살펴본 바 있다. 실험 결과에 따르면, 인공 해수를 제외한 자연 해수(북극해, 대서양)에서 DOC 농도의 감소와 humic-like FDOM 농도의 증가가 관찰되었으며, 특히 자연 해수에 추가적으로 glucose를 추가했던 조건들에서는 더 많은 humic-like FDOM의 증가가 관찰되었다. 또한 Guillemette and del Giorgio (2012)에서는 다양한 호수 시료들을 배양하여 총유기탄소 (total organic carbon; TOC)와 humic-like FDOM 농도의 변화를 살펴본 결과, 시간에 따라 TOC는 감소하고 humic-like FDOM는 증가되었으며, 특히 호수 중 DOM에서 상대적으로 난분해성 특성을 보이는 육상 기원의 DOM 비율이 낮고 조류 기원의 분해성 DOM 비율이 높을수록 humic-like FDOM 생성 비율이 높았다. 종합하자면, 본 실험과는 다른 환경과 시료에 대해 진행되었던 실험이지만 공통적으로 용존 산소가 충분히 공급된 환경에서는 생물 반응성이 높은 분해성 유기물이 분해되면서 이로 인해 humic-like FDOM이 생성되는 메커니즘이 존재하는 것으

로 보인다. 하지만 두 배양 실험에서의 humic-like FDOM 생성 비율을 살펴보면 해수에서는 약 80 % (12 일, Jørgensen *et al.*, 2014), 호수에서는 약 17% (21일, Guillemette and del Giorgio, 2012) 의 증가가 관찰되었다. 이는 본 연구 현장 측정 값(연안 해수에 비해 최대 4배 증가), 배양 실험(산소 조건: 3-3.5배 증가), 그리고 선행 연구에서 관찰된 현장 측정값(해수보다 약 4배 증가, Suryaputra *et al.*, 2015)보다 낮았다. 이는 사질 퇴적물로 이루어진 조간대 환경이 다른 지역(강 하구, 만, 외양 등)에 비해 상대적으로 공극수의 체류시간이 길고(Moore, 1999; Santos *et al.*, 2009), 미생물 활동이 활발하며(Wild *et al.*, 2006), 지속적으로 용존 산소와, 분해성 유기물, 영양염 등이 조석에 의해 공급되는(Billerbeck *et al.*, 2006; Santos *et al.*, 2009, Kim *et al.*, 2012; Reckhardt *et al.*, 2015) 특징 때문으로 생각된다.

제 4 장 결 론

사질 퇴적물로 이루어진 조간대 환경에서의 용존유기물질(DOM)의 거동을 알아보기 위해 2017년 10월에 천리포 해변, 2018년 1월 마시안 해변과 을왕리 해변 연안 해수와 공극수를 채취한 뒤, 각 시료들에 대해 DOC, $\delta^{13}\text{C}$ -DOC, FDOM을 분석하였다. DOC의 안정탄소동위원소 비값을 분석해본 결과, 조간대 지역의 공극수 중 DOC는 육상 기원의 고농도의 DOC와 해양 기원의 DOC에서 기원하는 것으로 나타났고, 또한 해저 하구 내에서 DOC는 보존적인 거동을 보이는 것으로 나타났다. 한편, humic-like FDOM은 DOC와 달리 비보존적인 거동을 보였다. 천리포 지역과 마시안 지역에서 을왕리 지역에 비해 2-4배 높은 humic-like FDOM의 농도가 관찰되었다. 이 지역들에서 나타난 humic-like FDOM 농도는 추가적인 배양 실험을 실시한 결과, 공극수 내 분해성 용존유기물질의 분해에 의한 생성때문으로 생각된다.

이번 연구 결과는 사질 퇴적물로 이루어진 조간대 환경 역시 다른 해저 하구와 마찬가지로 활발한 유기물의 생성과 제거가 일어나는 지역인 것을 보여주었다. 특히, 마시안 해변과 천리포 해변에서의 관측 결과와 배양 실험 결과는 해저 하구가 연안 환경으로 공급되는 난분해성 유기물인 humic-like FDOM의 중요한 공급원일 가능성을 시사한다. 후속 연구에서는 유기물의 거동의 지역적 차이에 대한 원인(체류 시간, 미생물, 퇴적물 조성 등)에 대한 조사가 필요할 것으로 보인다. 또한, 사질 퇴적물로 이루어진 지역에 대한 더 많은 자료를 수집하여 해저 하구에서 생성되어 연안 환경으로 공급되는 humic-like FDOM의 플렉스를 산정할 필요가 있고, 더 나아가 해저 하구가 전지구적 탄소 순환에 미치는 영향에 대한 평가가 필요할 것으로 생각된다.

참고 문헌

- 고철환. (2001). 한국의 갯벌, 서울대학교 출판부.
- Anderson, S., Zepp, R., Machula, J., Santavy, D., Hansen, L., & Mueller, E. (2001). Indicators of UV exposure in corals and their relevance to global climate change and coral bleaching. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 7(5), 1271–1282.
- Anschutz, P., Smith, T., Mouret, A., Deborde, J., Bujan, S., Poirier, D., & Lecroart, P. (2009). Tidal sands as biogeochemical reactors. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84(1), 84–90.
- Ayoub, L. M., Hallock, P., Coble, P. G., & Bell, S. S. (2012). MAA-like absorbing substances in Florida Keys phytoplankton vary with distance from shore and CDOM: Implications for coral reefs. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 420, 91–98.
- Beck, A. J., Tsukamoto, Y., Tovar-Sanchez, A., Huerta-Diaz, M., Bokuniewicz, H. J., & Sanudo-Wilhelmy, S. A. (2007). Importance of geochemical transformations in determining submarine groundwater discharge-derived trace metal and nutrient fluxes. *Applied Geochemistry*, 22(2), 477–490.
- Bianchi, T. S., Filley, T., Dria, K., & Hatcher, P. G. (2004). Temporal variability in sources of dissolved organic carbon in the lower Mississippi River. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(5), 959–967.

- Billerbeck, M., Werner, U., Polerecky, L., Walpersdorf, E., DeBeer, D., & Huettel, M. (2006). Surficial and deep pore water circulation governs spatial and temporal scales of nutrient recycling in intertidal sand flat sediment. *Marine Ecology Progress Series*, 326, 61–76.
- Boudreau, B. P., Huettel, M., Forster, S., Jahnke, R. A., McLachlan, A., Middelburg, J. J., Nielsen, P., Sansone, F., Taghon, G., Van Raaphorst, W., Webster, I., M. Weslawski, J., Wiberg, P., & Sundby, B. (2001). Permeable marine sediments: overturning an old paradigm. *EOS, Transactions American Geophysical Union*, 82(11), 133–136.
- Boyd, T. J., & Osburn, C. L. (2004). Changes in CDOM fluorescence from allochthonous and autochthonous sources during tidal mixing and bacterial degradation in two coastal estuaries. *Marine Chemistry*, 89(1–4), 189–210.
- Bro, R. (1997). PARAFAC. Tutorial and applications. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 38(2), 149–171.
- Burdige, D. J., Kline, S. W., & Chen, W. (2004). Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters. *Marine Chemistry*, 89(1–4), 289–311.
- Burnett, W. C., Bokuniewicz, H., Huettel, M., Moore, W. S., & Taniguchi, M. (2003). Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry*, 66(1–2), 3–33.
- Cammack, W. K., Kalff, J., Prairie, Y. T., & Smith, E. M. (2004). Fluorescent dissolved organic matter in lakes: relationships with heterotrophic metabolism. *Limnology and*

Oceanography, 49(6), 2034–2045.

- Chaillou, G., Lemay–Borduas, F., & Couturier, M. (2016). Transport and transformations of groundwater–borne carbon discharging through a sandy beach to a coastal ocean. *Canadian Water Resources Journal/Revue canadienne des ressources hydriques*, 41(4), 455–468.
- Chen, M., Kim, J. H., Nam, S. I., Niessen, F., Hong, W. L., Kang, M. H., & Hur, J. (2016). Production of fluorescent dissolved organic matter in Arctic Ocean sediments. *Scientific reports*, 6, 39213.
- Chen, M., Kim, S. H., Jung, H. J., Hyun, J. H., Choi, J. H., Lee, H. J., Huh, I. A., & Hur, J. (2017). Dynamics of dissolved organic matter in riverine sediments affected by weir impoundments: Production, benthic flux, and environmental implications. *Water research*, 121, 150–161.
- Coble, P. G. (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation–emission matrix spectroscopy. *Marine chemistry*, 51(4), 325–346.
- Coble, P. G., Del Castillo, C. E., & Avril, B. (1998). Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 45(10–11), 2195–2223.
- Coble, P. G. (2007). Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color. *Chemical reviews*, 107(2), 402–418.
- Couturier, M., Nozais, C., & Chaillou, G. (2016). Microtidal subterranean estuaries as a source of fresh terrestrial

- dissolved organic matter to the coastal ocean. *Marine Chemistry*, 186, 46–57.
- Defeo, O., & McLachlan, A. (2005). Patterns, processes and regulatory mechanisms in sandy beach macrofauna: a multi-scale analysis. *Marine Ecology Progress Series*, 295, 1–20.
- Degraer, S., Volckaert, A., & Vincx, M. (2003). Macrobenthic zonation patterns along a morphodynamical continuum of macrotidal, low tide bar/rip and ultra-dissipative sandy beaches. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 56(3–4), 459–468.
- Dittmar, T., Hertkorn, N., Kattner, G., & Lara, R. J. (2006). Mangroves, a major source of dissolved organic carbon to the oceans. *Global biogeochemical cycles*, 20(1).
- Doval, M. D., & Hansell, D. A. (2000). Organic carbon and apparent oxygen utilization in the western South Pacific and the central Indian Oceans. *Marine Chemistry*, 68(3), 249–264.
- Ferris, J. A., & Lehman, J. T. (2008). Nutrient budgets and river impoundments: interannual variation and implications for detecting future changes. *Lake and Reservoir management*, 24(3), 273–281.
- Gleason, D. F., & Wellington, G. M. (1993). Ultraviolet radiation and coral bleaching. *Nature*, 365(6449), 836.
- Goñi, M. A., Teixeira, M. J., & Perkey, D. W. (2003). Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57(5–6), 1023–1048.

- Guéguen, C., Mokhtar, M., Perroud, A., McCullough, G., & Papakyriakou, T. (2016). Mixing and photoreactivity of dissolved organic matter in the Nelson/Hayes estuarine system (Hudson Bay, Canada). *Journal of Marine Systems*, 161, 42–48.
- Guo, W., Yang, L., Hong, H., Stedmon, C. A., Wang, F., Xu, J., & Xie, Y. (2011). Assessing the dynamics of chromophoric dissolved organic matter in a subtropical estuary using parallel factor analysis. *Marine Chemistry*, 124(1–4), 125–133.
- Guo, Q., Strauss, H., Zhu, M., Zhang, J., Yang, X., Lu, M., & Zhao, F. (2013). High resolution organic carbon isotope stratigraphy from a slope to basinal setting on the Yangtze Platform, South China: Implications for the Ediacaran–Cambrian transition. *Precambrian Research*, 225, 209–217.
- Guillemette, F., & del Giorgio, P. A. (2012). Simultaneous consumption and production of fluorescent dissolved organic matter by lake Bacterioplankton. *Environmental microbiology*, 14(6), 1432–1443.
- Hansell, D. A., & Carlson, C. A. (1998). Net community production of dissolved organic carbon. *Global Biogeochemical Cycles*, 12(3), 443–453.
- Harvey, G. R., and Boran, D. A. (1981). Geochemistry of humic substances in seawater. *Humic substances in soil, sediment, and water*. New York: Wiley, 233–248.
- Kallio, K. (1999). Absorption properties of dissolved organic matter in Finnish lakes. *Proc. Estonian Acad. Sci. Biol. Ecol*, 48, 75–

- Kim, T. H., Waska, H., Kwon, E., Suryaputra, I. G. N., & Kim, G. (2012). Production, degradation, and flux of dissolved organic matter in the subterranean estuary of a large tidal flat. *Marine Chemistry*, 142, 1–10.
- Kim, T. H., Kwon, E., Kim, I., Lee, S. A., & Kim, G. (2013). Dissolved organic matter in the subterranean estuary of a volcanic island, Jeju: Importance of dissolved organic nitrogen fluxes to the ocean. *Journal of sea research*, 78, 18–24.
- Kim, J., & Kim, G. (2015). Importance of colored dissolved organic matter (CDOM) inputs from the deep sea to the euphotic zone: Results from the East (Japan) Sea. *Marine Chemistry*, 169, 33–40.
- Kim, J., & Kim, G. (2016). Significant anaerobic production of fluorescent dissolved organic matter in the deep East Sea (Sea of Japan). *Geophysical Research Letters*, 43(14), 7609–7616.
- Kim, J., & Kim, G. (2017). Inputs of humic fluorescent dissolved organic matter via submarine groundwater discharge to coastal waters off a volcanic island (Jeju, Korea). *Scientific reports*, 7(1), 7921.
- Komada, T., Reimers, C. E., Luther III, G. W., & Burdige, D. J. (2004). Factors affecting dissolved organic matter dynamics in mixed–redox to anoxic coastal sediments. *Geochimica et cosmochimica acta*, 68(20), 4099–4111.
- Moore, W. S. (1999). The subterranean estuary: a reaction zone of

- ground water and sea water. *Marine Chemistry*, 65(1–2), 111–125.
- Mopper, K., Zhou, X., Kieber, R. J., Kieber, D. J., Sikorski, R. J., & Jones, R. D. (1991). Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle. *Nature*, 353(6339), 60.
- Micinski, E., Ball, L. A., and Zafiriou, O. C. (1993). Photochemical oxygen activation – superoxide radical detection and production–rates in the Eastern Caribbean. *J. Geophys. Res. Oceans* 98, 2299–2306.
- Middelburg, J. J., & Nieuwenhuize, J. (1998). Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary. *Marine Chemistry*, 60(3–4), 217–225.
- Mihalevich, B. A., Horsburgh, J. S., & Melcher, A. A. (2017). High–frequency measurements reveal spatial and temporal patterns of dissolved organic matter in an urban water conveyance. *Environmental monitoring and assessment*, 189(11), 593.
- Mizuno, Y., Nishioka, J., Tanaka, T., Tada, Y., Suzuki, K., Tsuzuki, Y., Sugimoto, A., & Yamashita, Y. (2018). Determination of the freshwater origin of Coastal Oyashio Water using humic–like fluorescence in dissolved organic matter. *Journal of Oceanography*, 1–13.
- Moran, M. A., Sheldon, W. M., & Zepp, R. G. (2000). Carbon loss and optical property changes during long-term photochemical and biological degradation of estuarine dissolved organic

- matter. *Limnology and Oceanography*, 45(6), 1254–1264.
- Raymond, P. A., & Bauer, J. E. (2001). Use of ^{14}C and ^{13}C natural abundances for evaluating riverine, estuarine, and coastal DOC and POC sources and cycling: a review and synthesis. *Organic Geochemistry*, 32(4), 469–485.
- Reckhardt, A., Beck, M., Seidel, M., Riedel, T., Wehrmann, A., Bartholomä, A., Schnetger, B., Dittmar, T., & Brumsack, H. J. (2015). Carbon, nutrient and trace metal cycling in sandy sediments: A comparison of high-energy beaches and backbarrier tidal flats. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 159, 1–14.
- Santos, I. R., Burnett, W. C., Dittmar, T., Suryaputra, I. G., & Chanton, J. (2009). Tidal pumping drives nutrient and dissolved organic matter dynamics in a Gulf of Mexico subterranean estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(5), 1325–1339.
- Santoro, A. E. (2010). Microbial nitrogen cycling at the saltwater–freshwater interface. *Hydrogeology Journal*, 18(1), 187–202.
- Seidel, M., Beck, M., Riedel, T., Waska, H., Suryaputra, I. G., Schnetger, B., Niggemann, J., Simon, M., & Dittmar, T. (2014). Biogeochemistry of dissolved organic matter in an anoxic intertidal creek bank. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140, 418–434.
- Seidel, M., Beck, M., Greskowiak, J., Riedel, T., Waska, H., Suryaputra, I. N., Schnetger, B., Niggemann, J., Simon, M., & Dittmar, T. (2015). Benthic–pelagic coupling of nutrients and

- dissolved organic matter composition in an intertidal sandy beach. *Marine Chemistry*, 176, 150–163.
- Shimotori, K., Omori, Y., & Hama, T. (2009). Bacterial production of marine humic-like fluorescent dissolved organic matter and its biogeochemical importance. *Aquatic Microbial Ecology*, 58(1), 55–66.
- Stedmon, C. A., & Bro, R. (2008). Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnology and Oceanography: Methods*, 6(11), 572–579.
- Stedmon, C. A., & Markager, S. (2005). Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnology and Oceanography*, 50(2), 686–697.
- Søndergaard, M., Stedmon, C. A., & Borch, N. H. (2003). Fate of terrigenous dissolved organic matter (DOM) in estuaries: aggregation and bioavailability. *Ophelia*, 57(3), 161–176.
- Spiker, E. C. (1980). The behavior of ^{14}C and ^{13}C in estuarine water: Effects of in situ CO_2 production and atmospheric exchange. *Radiocarbon*, 22(3), 647–654.
- Suryaputra, I. G., Santos, I. R., Huettel, M., Burnett, W. C., & Dittmar, T. (2015). Non-conservative behavior of fluorescent dissolved organic matter (FDOM) within a subterranean estuary. *Continental Shelf Research*, 110, 183–190.
- Swarzenski, P. W., Orem, W. H., McPherson, B. F., Baskaran, M., &

- Wan, Y. (2006). Biogeochemical transport in the Loxahatchee River estuary, Florida: The role of submarine groundwater discharge. *Marine Chemistry*, 101(3–4), 248–265.
- Thornton, S. F., & McManus, J. (1994). Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay Estuary, Scotland. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 38(3), 219–233.
- Vodacek, A., Blough, N. V., DeGrandpre, M. D., DeGrandpre, M. D., & Nelson, R. K. (1997). Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: Terrestrial inputs and photooxidation. *Limnology and Oceanography*, 42(4), 674–686.
- Wang, Y., Hu, Y., Yang, C., & Chen, Y. (2018). Effects of vegetation types on water-extracted soil organic matter (WSOM) from riparian wetland and its impacts on riverine water quality: Implications for riparian wetland management. *Science of The Total Environment*, 628, 1249–1257.
- Wild, C., Laforsch, C., & Huettel, M. (2006). Detection and enumeration of microbial cells within highly porous calcareous reef sands. *Marine and Freshwater Research*, 57(4), 415–420.
- Yang, L., Hong, H., Chen, C. T. A., Guo, W., & Huang, T. H. (2013). Chromophoric dissolved organic matter in the estuaries of populated and mountainous Taiwan. *Marine Chemistry*, 157, 12–23.

- Yang, L., Chen, C. T. A., Hong, H., Chang, Y. C., & Lui, H. K. (2015). Mixing behavior and bioavailability of dissolved organic matter in two contrasting subterranean estuaries as revealed by fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 166, 161–169.
- Yuan, D. H., Guo, N., Guo, X. J., Zhu, N. M., Chen, L., & He, L. S. (2014). The spectral characteristics of dissolved organic matter from sediments in Lake Baiyangdian, North China. *Journal of Great Lakes Research*, 40(3), 684–691.
- Zepp, R. G., Shank, G. C., Stabenau, E., Patterson, K. W., Cyterski, M., Fisher, W., Bartels, E., & Anderson, S. L. (2008). Spatial and temporal variability of solar ultraviolet exposure of coral assemblages in the Florida Keys: Importance of colored dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 53(5), 1909–1922.

Abstract

Behavior and origin of dissolved organic matter in the porewater of sandy sediments in the intertidal zone

Jinwoo Lee

School of Earth and Environmental Sciences

The Graduate School

Seoul National University

To investigate the behavior and origin of dissolved organic matter (DOM) in the porewater of sandy sediments in the intertidal zone, the sampling of coastal seawater and porewater was conducted at Cheonripo Beach in October 2017, and at Masian Beach and Eurwangri Beach in January 2018. Salinity, dissolved organic carbon(DOC), stable carbon isotope ratio of DOC($\delta^{13}\text{C}$ -DOC), and fluorescent dissolved organic matter (FDOM) in coastal seawater and porewater were measured.

In Eurwangri Beach, the concentrations of DOC and humic-like FDOM in the porewater samples showed negative correlations with salinity, suggesting that fresh groundwater with high concentrations of DOC and humic-like FDOM and seawater were conservatively mixed. The porewater samples in Masian and Cheonripo Beach had similar concentrations of DOC with that of coastal seawater, but showed relatively wide ranges and more depleted values of $\delta^{13}\text{C}$ -DOC than those of seawater. It indicates

that terrestrial DOC as well as marine DOC affects DOC distributions in Masian and Cheonripo. Unlike DOC concentrations and salinity, humic-like FDOM in Masian and Cheonripo showed 2–4 fold higher concentrations than adjacent seawater, perhaps due to *in situ* production by microbial activity in the sandy sediments.

To improve the understanding of DOC and humic-like FDOM behaviors in the porewater of sandy sediment, incubation experiments were performed using sediment and seawater collected from Eurwangri Beach in March 2018. In the column experiment that continuously supplied with oxygen during the incubation, DOC was degraded with incubation time, but simultaneously humic-like FDOM was produced. It suggested that humic-like FDOM could be generated in the porewater by microbial degradation of labile DOC.

The results from my research show that the intertidal zone made of sandy sediment is also an active biogeochemical environment for DOM cycles along with other STEs. Furthermore, humic-like FDOM could be generated by degradation of labile DOM in the porewater of sandy sediment, suggesting that the intertidal zone can play a significant role as a potential source of humic-like FDOM to coastal oceans. More extensive studies are necessary to quantify the fluxes of generated humic-like FDOM in porewater of sandy sediment derived by SGD to coastal ocean.

Keywords: subterranean estuary, pore water, dissolved organic carbon, fluorescent dissolved organic matter, stable carbon isotope
Student Number: 2016–20424